

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MAURÍCIO PORTIOLLI FRANCO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIOXOVANADATOS PARA A  
EPOXIDAÇÃO DO ÓLEO DE MAMONA**

CURITIBA

2016



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MAURÍCIO PORTIOLLI FRANCO

## **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIOXOVANADATOS PARA A EPOXIDAÇÃO DO ÓLEO DE MAMONA**

Dissertação apresentada como requisito parcial à  
obtenção do grau de Mestre. Área de Concentração:  
Química Inorgânica. Curso de Pós-graduação em  
Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade  
Federal Do Paraná-UFPR

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Giovana Gioppo Nunes

Co-orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Jaísa Fernandes Soares

CURITIBA

2016

MAURÍCIO PORTIOLLI FRANCO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIOXOVANADATOS PARA A  
EPOXIDAÇÃO DO ÓLEO DE MAMONA**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre. Área de Concentração: Química Inorgânica. Curso de Pós-graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal Do Paraná-UFPR

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Giovana Gioppo Nunes

Co-orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Jaísa Fernandes Soares

CURITIBA

2016

---

F825s

Franco Mauricio Portioli

Síntese e caracterização de polioxovanadatos para a epoxidação do óleo de mamona / Mauricio Portioli Franco – Curitiba 2016

138 f il color 30 cm

Dissertação - Universidade Federal do Paraná Setor de Ciências Exatas,  
Programa de Pós-Graduação em Química 2016

Orientador Giovana Gioppo Nunes – Co-orientador Jaisa Fernandes  
Soares

Bibliografia p 95-102

1 Mamona 2 Óleo de mamona (epoxidação) 3 Sementes oleaginosas  
4 Vanádio I Universidade Federal do Paraná II Nunes Giovana Gioppo III  
Soares Jaisa Fernandes IV Título

CDD 665 35

---

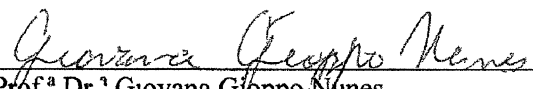
## TERMO DE APROVAÇÃO

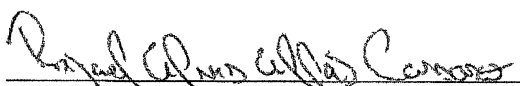
**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIOXOVANADATOS PARA  
EPOXIDAÇÃO DO ÓLEO DE MAMONA**

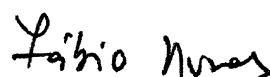
por

MAURICIO PORTIOLLI FRANCO

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de  
Mestre no Programa de Pos-Graduação em Química,  
pela Comissão Examinadora composta por

Orientador   
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Giovana Gioppo Nunes  
Dep de Química – UFPR

  
Prof Dr Rafael Alves Allão Cassaro  
Instituto de Química – UFRJ

  
Prof Dr Fábio Souza Nunes  
Dep de Química – UFPR

Curitiba, 17 de agosto de 2016

Dedico esse trabalho a todas as pessoas que me ajudaram ao longo desses anos, principalmente à minha família, minhas orientadoras e meus amigos, por toda a compreensão e carinho.

## AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, Profa. Dra. Giovana Gioppo Nunes, por toda dedicação, paciência, conselhos, conversas, risadas e ensinamentos durante todos os anos que fui orientado por ela, desde a iniciação científica até o final do mestrado.

À minha co-orientadora, Profa. Dra. Jaísa Fernandes Soares, por todos os conselhos, ensinamentos, conversas e ajuda durante meu tempo dentro do grupo de pesquisa, tanto dentro do laboratório quanto fora dele.

Ao Prof. Dr. Eduardo Lemos de Sá por todo auxílio técnico e pessoal durante todo o tempo de iniciação científica até o final do mestrado.

Ao Prof. Dr. Fábio Souza Nunes pela correção do relatório anual, participação da banca de qualificação, participações da banca de defesa e contribuições.

À Profa. Dra. Tatiana Renata Gomes Simões pelas contribuições e participação da banca de qualificação.

Ao Dr. David L. Hughes pelas elucidações das estruturas por difratometria de raios X de monocristal e pelas conversas acompanhadas sempre de um bom café.

Ao Prof. Dr. Robert A. Burrow e Prof. Dr. André Luis Rüdiger pelas resoluções de estruturas por difratometria de raio X de monocristal.

Ao Prof. Dr. Ronny Rocha Ribeiro pelo curso para operar o equipamento de EPR e pelas conversas no laboratório de EPR.

Ao Prof. Dr. Anderson Barison e os alunos do Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear da UFPR pelas análises de RMN, principalmente ao Dr. Alan Diego Conceição Santos e ao Prof. André Luis Rüdiger pelas análises de RMN, nem sempre em horários convencionais.

A todos os professores do Departamento de Química por todo o conhecimento e ensinamentos passados durante a graduação e o mestrado.

Aos colegas de grupo André Ferrarini, André Luis Rüdiger, Beatriz Valença, Caprici Matzembacher Fernandes, Carla Krupczak, Danilo Stinghen, Francielli Santana, Guilherme Augusto Barbosa, Juliana Morais Missina, Luiza Budel Paes Leme, Kahoana Postal, Lucas Emanuel do Nascimento Aquino, Siddhartha Om Kumar Giese, Thaiane Gregório e Viktor Kalbermatter Boell pela amizade, contribuições, conversas, cafés e descontrações durante o dia.

Aos colegas do Departamento de Química e dos Laboratórios de Bioinorgânica e Inorgânica Aplicada pela amizade.

À minha família por todo suporte, compreensão e incentivo pelas minhas escolhas durante minha vida.

Aos meus amigos pelas conversas, piadas, suporte e pela abstração necessária do trabalho nas horas de descanso.

Ao Programa de pós-graduação em Química da UFPR por todo auxílio prestado.

À UFPR, Departamento de Química e técnicos da UFPR pela infraestrutura, auxílio e disponibilidade.

A CAPES, ao CNPq e a Fundação Araucária pelo auxílio financeiro e fomentação do grupo de pesquisa.



“Do or do not, there is no try”

Yoda

## RESUMO

A epoxidação de óleos vegetais agrega grande valor econômico a insumos da indústria de lubrificantes e plastificantes. No entanto, estas reações têm sido realizadas empregando métodos drásticos, que invariavelmente usam ácidos fortes. Neste trabalho, propomo-nos a sintetizar e avaliar a atividade catalítica de uma classe de oxoânions, os polioxovanadatos (POVs), para a epoxidação do óleo de mamona. Iniciamos nossos estudos pela síntese de polioxovanadatos baseados na unidade decavanadato,  $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ , combinando este agregado metálico com aquacomplexos de manganês(II), zinco(II) e gadolínio(III). As reações foram realizadas em meio aquoso, colocando para reagir o  $NH_4VO_3$ , um sal do metal de interesse e um cátion orgânico ( $Me_4NCl$  ou  $NH_2C(CH_2OH)_3$ ), na proporção de 5:1:1. Os produtos das reações com os sais de manganês(II) e zinco(II) foram caracterizados no estado sólido por difratometria de raios X de monocristal e pelas espectroscopias de IV e RPE, e em solução aquosa por RMN de  $^{51}V$  e RPE. Os produtos foram caracterizados como  $(Me_4N)_2\{V_{10}O_{28}[Mn(OH_2)_5]_2\} \cdot 5H_2O$  (**V-Mn-tma**) e  $(NH_3C(CH_2OH)_3)_2\{V_{10}O_{28}[Mn(OH_2)_5]_2\} \cdot 2H_2O$  (**V-Mn-tris**), ambos inéditos. Os ensaios em solução demonstraram que a estrutura do agregado heterometálico é robusta e se mantém intacta numa faixa de pH que varia de 3 a 7. As reações com zinco(II) e os diferentes cátions orgânicos, levaram a formação de um único produto identificado como  $(NH_4)_2[Zn(H_2O)_6]_2[V_{10}O_{28}]$  (**V-Zn-tma** e **V-Zn-tris**). Nestes produtos o cátion complexo encontra-se como contraíon do decavanadato. A reação com o sal de gadolínio(III) gerou cristais laranja que foram caracterizados por DRX de monocristal como  $[Gd(H_2O)_8]_2[V_{10}O_{28}] \cdot 9H_2O$  (**V-Gd**), que é inédito. Em paralelo, o polioxovanadato de valência mista  $[Me_4N]_6[V_{15}O_{36}Cl]$  (**V<sub>15</sub>**) foi avaliado em seu potencial como pré-catalisador da epoxidação do óleo de mamona, empregando hidroperóxido de *terc*-butila (TBHP) como agente oxidante. Os ensaios foram realizados variando parâmetros como a temperatura, o tempo de reação, a quantidade de vanádio, a concentração de TBHP e a influência da adição de  $H_2O$  ao sistema. A condição otimizada para este POV foi aquela em que empregou-se a proporção de 1:100:100 (vanádio:oxidante:substrato) a 70 °C por 12 h sem adição de água, resultando em uma porcentagem de conversão à epóxido de 88,2%. Os estudos espectroscópicos por RMN de  $^{51}V$  e por RPE (com e sem a adição de um capturador de radical, DMPO), realizados até o momento, sugerem que a reação de catálise se processe via mecanismo de Sharpless em conjunto com outros mecanismos. Os polioxovanadatos desenvolvidos neste trabalho foram avaliados em seu potencial catalítico para a epoxidação do óleo de mamona e os resultados foram comparados com os obtidos para  $[VO(acac)_2]$ ,  $NH_4VO_3$  e  $[tma]_4[V_{18}O_{42}]$ , (**V<sub>18</sub>**). Os ensaios foram conduzidos nas condições otimizadas para o **V<sub>15</sub>** e todos os compostos avaliados foram ativos para a epoxidação do óleo de mamona na condição com adição de água, onde a menor conversão a epóxido foi de 65,0% para o  $NH_4VO_3$ . Os POVs que apresentaram atividade na condição sem adição de água foram **V<sub>15</sub>**, **V<sub>18</sub>**,  $[VO(acac)_2]$  e **V-Gd**, obtendo valores de conversão ao epóxido superiores a 72,7% em todos os casos.

Palavras-chave: Epoxidação; Óleo de mamona; Polioxovanadato; Vanádio.  
Hidroperóxido de *terc*-butila

## ABSTRACT

The epoxidation of vegetable oils adds great economic value to feedstock for lubricant and plasticizer industries. However, this kind of reaction has employed drastic methods, making use of strong acids. In this work, we synthesized and evaluated the catalytic activity of polyoxovanadates, POV, to the epoxidation of castor oil. We started our studies by synthesizing the decavanadate oxoanion,  $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ , and combining this POV with manganese(II), zinc(II) and gadolinium(III) aquocomplexes. The reactions were carried out in aqueous media by reacting  $NH_4VO_3$  with the metal salt and an organic cation ( $Me_4NCl$  or  $NH_3C(CH_2OH)_3$ ), in a 5:1:1 ratio. The products of the reaction with manganese(II) and zinc(II) salts were characterized in the solid state by single-crystal X-ray diffractometric technique and IR and EPR spectroscopies, and in aqueous solution by  $^{51}V$  NMR and EPR. The new products were identified as  $((Me_4N)_2[V_{10}O_{28}[Mn(OH_2)_5]_2] \cdot 5H_2O$  (**V-Mn-tma**) and  $(NH_3C(CH_2OH)_3)_2[V_{10}O_{28}[Mn(OH_2)_5]_2] \cdot 2H_2O$  (**V-Mn-tris**). The solution analysis showed that  $\{V_{10}O_{28}[Mn(OH_2)_5]_2\}^{2-}$  anion remains intact in the pH range of 3 to 7. The reactions with zinc(II) salts with two different organic cations yielded the same product identified as  $(NH_4)_2[Zn(H_2O)_6]_2[V_{10}O_{28}]$  (**V-Zn-tma** and **V-Zn-tris**) with zinc(II) complex as counter-ion. Likewise, the reaction with the gadolinium(III) salt yielded orange crystals of the unprecedented  $[Gd(H_2O)_8]_2[V_{10}O_{28}] \cdot 9H_2O$  (**V-Gd**). In parallel, the mixed-valence POV  $[Me_4N]_6[V_{15}O_{36}Cl]$  (**V<sub>15</sub>**) was evaluated for its precatalyst potential towards the epoxidation of castor oil, using *tert*-butyl hydroperoxide (TBHP) as oxidizing agent. The tests were carried out varying temperature, reaction time, vanadium amount, TBHP concentration, and the influence of the addition of water to the system. The optimal condition was a 1:100:100 ratio (vanadium:oxidant: substrate) at 70 °C for 12 h without the addition of water, resulting in 88,2% of epoxide conversion. Preliminary spectroscopy studies by  $^{51}V$  NMR and EPR (with or without the addition of radical scavenger (DMPO)) suggest that the epoxidation proceeds through the Sharpless mechanism along with other mechanisms. The polyoxovanadates obtained in this work were also evaluated for their catalytic potential towards the epoxidation of castor oil, and the results were compared against **V<sub>15</sub>**,  $[VO(acac)_2]$ ,  $NH_4VO_3$ , and  $[tma]_4[V_{18}O_{42}]$  (**V<sub>18</sub>**). The experiments were conducted in the optimal conditions for **V<sub>15</sub>**, and all compounds evaluated were active towards the epoxidation of castor oil with the addition of water. The lowest value of epoxide conversion being 65,0% for  $NH_4VO_3$ . The compounds that showed activity without the addition of water were **V<sub>15</sub>**, **V<sub>18</sub>**,  $[VO(acac)_2]$ , and **V-Gd**, exhibiting epoxide conversion values higher than 72,7%.

**Keywords:** Polyoxovanadate. *Tert*-butyl hydroperoxide. Epoxidation. Castor oil. Vanadium.

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| FIGURA 1- Tipos de estruturas de isopoliânions com modelos evidenciando a organização dos poliedros e exemplos relatados. (a) estrutura de Lindqvist, $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ ; (b) decavanadato $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ .   | 2  |
| FIGURA 2- Tipos de estruturas de heteropoliânions com modelos evidenciando a organização dos poliedros e exemplos relatados. (a) estrutura de Keggin, $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}\text{P}]^{6-}$ e (b) estrutura de Dawson, $[\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}\text{As}_2]^{6-}$ .  | 3  |
| FIGURA 3- Gráfico das espécies formadas em meio aquoso dependentes do pH e da concentração de vanádio(V).  | 4  |
| FIGURA 4- Diagrama ORTEP de heteropolioxovanadatos: (a) $[\text{V}_{16}\text{O}_{42}(\text{Cl})]^{8-}$ ; (b) $[\text{HV}_{18}\text{O}_{42}(\text{HCOO})]^{10-}$ .  | 5  |
| FIGURA 5- Estruturas do POV $[\text{V}_6\text{O}_{13}(\text{OCH}_3)_6]^{2-}$ e do decavanadato com cátion orgânico $[4-(\text{CH}_3\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NH}_3]_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .  | 6  |
| FIGURA 6- Exemplos de polioxovanadatos contendo heterometais a) encapsulado no POV (d) ânion de $\text{K}_7[\text{MnV}_{13}\text{O}_{38}]18\text{H}_2\text{O}$ e b com um complexo cordenado (2- <i>hepH</i> <sup>+</sup> ) <sub>2</sub> [{Cu(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (O,N-2- <i>hep</i> )} <sub>2</sub> V <sub>10</sub> O <sub>28</sub> ·6H <sub>2</sub> O). | 7  |
| FIGURA 7- Representação da estrutura dos compostos $(\text{NH}_4)_2\{[\text{Mn}(\text{salen})(\text{H}_2\text{O})]_6\text{V}_6\text{O}_{18}$ (esquerda) e $(\text{NH}_4)_2[\text{Mn}(\text{salen})(\text{H}_2\text{O})_2]_4[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ (direita).  | 7  |
| FIGURA 8- Mecanismo de epoxidação utilizando $[\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ .  | 8  |
| FIGURA 9- Mecanismo de epoxidação para POMs substituídos com metais de transição.  | 9  |
| FIGURA 10- Reações de oxidação catalisadas por peroxovanadatos.  | 10 |
| FIGURA 11- Fotos da planta (esquerda) e do fruto (direita) da <i>Ricinus communis</i> L.   | 13 |
| FIGURA 12- Foto do óleo de mamona com os frutos e a semente da planta <i>Ricinus communis</i> L.   | 14 |
| FIGURA 13- Representação estrutural do triacilglicerídio do ácido ricinoleico.   | 14 |
| FIGURA 14- Representação ORTEP para o ânion de $[\text{Me}_4\text{N}]_6[\text{V}_{15}\text{O}_{36}\text{Cl}]$ ( <b>V<sub>15</sub></b> ).   | 16 |
| FIGURA 15- Espectro de RMN de <sup>1</sup> H quantitativo da solução de TBHP em tolueno, registrado à temperatura ambiente em CDCl <sub>3</sub> , na frequência de 400,13 MHz.   | 21 |
| FIGURA 16- Espectro de RMN de <sup>1</sup> H indicando o valor das integrais de área e nomeando os sinais para o óleo de mamona da marca Aldrich.  | 27 |

|   |    |
|---|----|
| FIGURA 17- Espectro de RMN de $^1\text{H}$ (400,13 MHz) do óleo de mamona da marca Alfa Aesar em $\text{CDCl}_3$ . Os valores encontrados pela integração de área dos sinais de interesse são apresentados abaixo do espectro. ....   | 30 |
| FIGURA 18- Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do óleo de mamona (linha preta) e do óleo epoxidado (linha vermelha), registrados à temperatura ambiente em $\text{CDCl}_3$ , na frequência de 400,13 MHz. O sinal em 3,91 ppm é referente à formação do diol....  | 33 |
| FIGURA 19- Espectro de RMN de $^1\text{H}$ (400,13 MHz) registrado em $\text{CDCl}_3$ . Os valores encontrados pela integração de área dos sinais de interesse são apresentados abaixo do espectro. ....  | 33 |
| FIGURA 20- Difrátogramas de pó registrados para o sólido marrom alaranjado (esquerda) e para o produto do tratamento térmico a 600 °C (direita). ....   | 37 |
| FIGURA 21- Espectros de absorção na região do infravermelho registrados para <b>V-Mn-tris</b> e <b>V-Mn-tma</b> . A figura ressalta apenas a região de interesse. ....  | 40 |
| FIGURA 22- Espectros de absorção na região do infravermelho registrados para <b>V-Zn-TMA</b> e <b>V-Zn-tris</b> , destacando a região de interesse. ....  | 40 |
| FIGURA 23- Representação ORTEP $(\text{NH}_4)_2[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ( <b>V-Zn-tris</b> ), com esquema de numeração dos átomos. ....   | 42 |
| FIGURA 24- Diagrama ORTEP para (a) $(\text{tma})_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5]_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ( <b>V-Mn-tma</b> ) e (b) $(\text{trisH})_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5]_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( <b>V-Mn-tris</b> ). .... | 44 |
| FIGURA 25- Contorno dos orbitais moleculares de maior energia do POM de estrutura de Lindqvist $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{n-}$ . Os cálculos foram realizados utilizando a teoria do funcional de densidade com o funcional PW-91 pelo programa ADF. ....  | 45 |
| FIGURA 26- Estrutura evidenciando as interações entre as lamelas de POV pelas águas de hidratação no empacotamento na estrutura cristalina de $(\text{tma})_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5]_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ( <b>V-Mn-tma</b> ). ....                             | 46 |
| FIGURA 27- Estrutura evidenciando as interações entre as lamelas do POV pelos cátions $\text{trisH}^+$ no empacotamento na estrutura cristalina de $(\text{trisH})_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5]_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( <b>V-Mn-tris</b> ). ....                     | 46 |
| FIGURA 28- Diagrama da estrutura do ânion $\{\text{V}_{10}\text{O}_{28}[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5]_2\}^{2-}$ em <b>V-Mn-tma</b> demonstrando os elementos de simetria. ....   | 47 |
| FIGURA 29- Estrutura do ânion $\{\text{V}_{10}\text{O}_{28}[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5]_2\}^{2-}$ em <b>V-Mn-tris</b> demonstrando os elementos de simetria. ....  | 47 |

|   |    |
|---|----|
| FIGURA 30-Espectro de RMN de $^{51}\text{V}$ (105,25 MHz) em $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ de <b>V-Zn-tris</b> (0,1 mmol $\text{L}^{-1}$ ) em pH 6 e equilíbrio proposto entre o $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ , $\text{H}_2\text{VO}_4^-$ , " <b>V<sub>1</sub></b> "; $\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_7^{2-}$ , " <b>V<sub>2</sub></b> " e $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ , " <b>V<sub>4</sub></b> ".  | 49 |
| FIGURA 31- Espectro de $^{51}\text{V}$ RMN (105,25 MHz) em $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ de <b>V-Mn-tris</b> em 0,1 mmol $\text{L}^{-1}$ .  | 50 |
| FIGURA 32- Proposta para a dissociação do ânion decavanadato, evidenciando a formação de um tetravanadato e de um hexavanadato de Lindqvist.  | 50 |
| FIGURA 33- Espectro de RPE em solução aquosa de <b>V-Mn-tma</b> (0,1 mmol $\text{L}^{-1}$ ) a 77K.  | 51 |
| FIGURA 34- Espectro de RPE em solução aquosa de <b>V-Mn-tris</b> (0,1 mmol $\text{L}^{-1}$ ) a 77K.   | 51 |
| FIGURA 35- Espectro de RMN de $^{51}\text{V}$ (105,25 MHz) em $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ de <b>V-Mn-tris</b> (0,1 mmol $\text{L}^{-1}$ ) variando a temperatura de 25 °C até 75 °C.  | 53 |
| FIGURA 36- Espectro de RMN de $^{51}\text{V}$ (105,25 MHz) em $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ a 75 °C de <b>V-Mn-tris</b> em diversas concentrações.  | 53 |
| FIGURA 37- Espectro de RMN de $^{51}\text{V}$ (105,25 MHz) em $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ do <b>V-Mn-tris</b> à 60 °C meio ácido. A linha azul representa o pH inicial da solução.  | 54 |
| FIGURA 38- Espectro de RMN de $^{51}\text{V}$ (105,25 MHz) em $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ do <b>V-Mn-tris</b> a 60 °C meio básico. A linha azul representa o pH inicial da solução.   | 55 |
| FIGURA 39- Diagrama ORTEP da estrutura de $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_8]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ( <b>V-Gd</b> ), com esquema de numeração dos átomos.   | 56 |
| FIGURA 40- Representação ORTEP das evidenciando a rede de ligações de hidrogênios na estrutura cristalina do $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_8]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ( <b>V-Gd</b> ).   | 58 |
| FIGURA 41- Representação ORTEP simplificada de $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_8]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ( <b>V-Gd</b> ) evidenciando algumas ligações de hidrogênio entre o cátion $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ , o decavanadato e uma água de hidratação.   | 59 |
| FIGURA 42- Espectros de absorção na região do infravermelho registrados em pastilhas de KBr para o produto <b>V-Gd</b> (linha preta) e para $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (linha vermelha). No canto superior esquerdo é apresentada a estrutura de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ obtida por difratometria de raios X de monocristal, evidenciando a coordenação de 3 nitratos e 4 águas. A figura foi extraída de Stockhause (1997). | 60 |
| FIGURA 43- Espectro de RPE registrado para <b>V-Gd</b> no sólido pulverizado a 77 K.  | 61 |

|  |    |
|--|----|
| FIGURA 44- Diagrama ORTEP dos produtos $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_x[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]_x[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]_x[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .   | 62 |
| FIGURA 45- Gráficos compilando os dados referentes a cada otimização de parâmetro da reação de epoxidação com $\text{V}_{15}$ . (a) variação de temperatura na condição 1:100:100; (b) variação de temperatura na condição 1:100:140 por 22 h.   | 67 |
| FIGURA 46- Gráfico compilando os dados da otimização do parâmetro de excesso de TBHP na condição de 1:100 (vanádio : substrato) por 22 h a 70 °C, usando $\text{V}_{15}$ como pré catalisador.   | 69 |
| FIGURA 47- Gráfico compilando os dados da otimização o parâmetro de tempo para às reações realizadas na condição de 1:100:100 a 70 °C, empregando $\text{V}_{15}$ como pré-catalisador.  | 70 |
| FIGURA 48- Gráfico compilando os dados da otimização o parâmetro de matéria de vanádio na condição de 100:100 (substrato : oxidante) por 22 h e 70 °C, empregando $\text{V}_{15}$ como pré-catalisador.  | 71 |
| FIGURA 49- Fotos da mistura de reação após epoxidação do óleo de mamona (esquerda) e após decantação do sólido residual (direita). Os tubos 1a e 1b correspondem a reação sem adição de $\text{H}_2\text{O}$ e os tubos 2a e 2b correspondem a reação com adição de $\text{H}_2\text{O}$ . Ambas as epoxidações foram feitas na condição de 1:100:100 a 70 °C por 22 h, empregando $\text{V}_{15}$ como pré-catalisador. | 72 |
| FIGURA 50- Espectros de IV dos sólidos isolados nas reações sem adição de $\text{H}_2\text{O}$ (linha preta), com adição de $\text{H}_2\text{O}$ (linha vermelha) e o $[\text{Me}_4\text{N}]_6[\text{V}_{15}\text{O}_{36}\text{Cl}]$ ( $\text{V}_{15}$ , linha azul).  | 73 |
| FIGURA 51- Espectro de IV em pastilha de KBr para o sólido verde (preto) e o pré-catalisador $\text{V}_{15}$ .   | 74 |
| FIGURA 52-Difratograma de DRX-pó comparando o pré-catalisador $\text{V}_{15}$ (linha azul) e o sólido $\text{V}_{15}$ -reuso1 (linha preta).   | 75 |
| FIGURA 53- Espectros de RPE registrados foram a 77 K das reações com $\text{V}_{15}$ na condição de catalisador : substrato : TBHP de 1:100:100 a 70 °C nas condições dos ensaios catalíticos (a) com adição de $\text{H}_2\text{O}$ e (b) sem adição de $\text{H}_2\text{O}$ .  | 77 |
| FIGURA 54- Reações diretas realizadas em maior escala (1,0 mmol de vanádio para o $\text{V}_{15}$ e 100 mmol para o TBHP) sem adição do substrato: (a) com adição de $\text{H}_2\text{O}$ e (b) sem adição de $\text{H}_2\text{O}$ (direita) registrados a 77 K. Experimental em preto e simulações em vermelho.   | 79 |

|  |    |
|--|----|
| FIGURA 55- Espectro de $^{51}\text{V}$ RMN em tolueno/tolueno- $\text{d}^8$ da reação direta <b>V<sub>15</sub></b> + TBHP.....   | 80 |
| FIGURA 56- Espectros dos controles das reações com $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ /álcool alílico (a) e <b>V<sub>15</sub></b> /óleo de mamona (b). ....  | 84 |
| FIGURA 57- Espectros do acompanhamento de reação para o sistema $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ e álcool alílico na presença de DMPO. ....  | 85 |
| FIGURA 58- Espectros do acompanhamento de reação para o sistema <b>V<sub>15</sub></b> e óleo de mamona na presença de DMPO. ....   | 87 |
| FIGURA 59- Estruturas dos pré-catalisadores avaliados na epoxidação de óleo de mamona. Os polioxovanadatos $[\text{tma}]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5\}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( <b>V-Mn-tma</b> ) e $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_8]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ( <b>V-Gd</b> ) foram preparados neste trabalho (ver Seção 4.3.2 e 4.3.6). .... | 88 |
| FIGURA 60- Gráficos que apresentam uma comparação entre os rendimentos de epoxidação do óleo de mamona obtidos com <b>V<sub>15</sub></b> , $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ , $\text{NH}_4\text{VO}_3$ e <b>V<sub>18</sub></b> . ....  | 90 |
| FIGURA 61- Comparação entre os rendimentos de epoxidação do óleo de mamona obtidos com os pré-catalisadores $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , <b>V<sub>10</sub></b> , <b>V-Mn-tma</b> e <b>V-Gd</b> . ....  | 91 |



## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| TABELA 1– PRODUTIVIDADE DE MAMONA EM CAROÇO DE ALGUNS ESTADOS DO BRASIL, EM kg/ha .....  | 13 |
| TABELA 2– REAGENTES UTILIZADOS NESSE TRABALHO E DETALHES TÉCNICOS.....   | 20 |
| TABELA 3– QUANTIDADES DE REAGENTES ESPREGADAS NAS REAÇÕES DE PREPARAÇÃO DE POLIOXOVANADATOS CONTENDO UM SEGUNDO METAL E CARACTERÍSTICAS DOS PRODUTOS.....  | 26 |
| TABELA 4– ATRIBUIÇÃO DOS SINAIS E SEUS VALORES DE INTEGRAL DO ESPECTRO DE RMN de $^1\text{H}$ EM $\text{CDCl}_3$ DO ÓLEO DE MAMONA .....   | 28 |
| TABELA 5– ATRIBUIÇÃO DOS SINAIS OBSERVADOS NOS ESPECTROS DE RMN DE $^1\text{H}$ PARA O ÓLEO DE MAMONA E PARA O ÓLEO EPÓXIDADO.....   | 32 |
| TABELA 6– ABSORÇÕES CARACTERÍSTICAS DOS PRODUTOS <b>V-Mn-tma</b> , <b>V-Mn-tris</b> , <b>V-Zn-tma</b> E <b>V-Zn-tris</b> NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO. VALORES EXPRESSOS EM $\text{cm}^{-1}$ .....   | 39 |
| TABELA 7– INFORMAÇÕES SOBRE O REFINAMENTO DA ESTRUTURA DO POLIOXOVANA-DATO $(\text{NH}_4)_2[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ( <b>V-Zn-tris</b> ), $(\text{tma})_2\{\text{V}_{10}\text{O}_{28}[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5]_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( <b>V-Mn-tma</b> ) E $(\text{tris})_2\{\text{V}_{10}\text{O}_{28}[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5]_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( <b>V-Mn-tris</b> )..... | 41 |
| TABELA 8– PARÂMETROS GEOMÉTRICOS SELECIONADOS PARA <b>V-Mn-tma</b> E <b>V-Mn-tris</b> , <b>V-Zn-tris</b> .....   | 42 |
| TABELA 9– PARÂMETROS GEOMÉTRICOS SELECIONADOS PARA $(\text{tma})_2\{\text{V}_{10}\text{O}_{28}[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5]_2\} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ( <b>V-Mn-tma</b> ) E $(\text{trisH})_2\{\text{V}_{10}\text{O}_{28}[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5]_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( <b>V-Mn-tris</b> ), V-Mn-Hampy e V-Zn- $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]$ .....  | 43 |
| TABELA 10– RESULTADOS DA DOSAGEM DE VANÁDIO DOS PRODUTOS <b>V-Mn-tma</b> , V-Mn-tris, <b>V-Zn-tma</b> E <b>V-Zn-tris</b> E CÁLCULO DO RENDIMENTO DA REAÇÃO .....   | 48 |
| TABELA 11– INFORMAÇÕES SOBRE A COLETA DE DADOS E O REFINAMENTO DA ESTRUTURA DE $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_8]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ( <b>V-Gd</b> ) .....   | 57 |
| TABELA 12– PARÂMETROS GEOMÉTRICOS DA UNIDADE ASSIMÉTRICA PARA O COMPOSTO $[\text{Gd}(\text{OH}_2)_8]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (V-Gd).....  | 57 |

|  |    |
|--|----|
| TABELA 13– DADOS DA COLETA DE DADOS PARA $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_x[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]_x[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ E $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]_x[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (x = um valor não identificado ainda) ..... | 63 |
| TABELA 14– DADOS COMPILADOS DA LITERATURA DE ESTRUTURAS DE DECAVANADADO COM UM SEGUNDO METAL (M) .....   | 63 |
| TABELA 15– DADOS COMPILADOS DE CONSTANTE DE TROCA PARA LIGANTE AQUO ( $k_1$ ) DA LITERATURA PARA AQUOCOMPLEXOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO .....  | 64 |
| TABELA 16– DADOS COMPILADOS DAS REAÇÕES DE EPOXIDAÇÃO DE ÓLEO DE MAMONA UTILIZANDO O POV $[\text{Me}_4\text{N}]_6[\text{V}_{15}\text{O}_{36}\text{Cl}]$ ( <b>V<sub>15</sub></b> ) .....  | 68 |
| TABELA 17– RESULTADOS DE PORCENTAGEM DE CONVERSÃO DE EPOXIDAÇÃO DO ÓLEO DE MAMONA NO REUSO DO PRÉ-CATALISADOR <b>V<sub>15</sub></b> .....  | 74 |
| TABELA 18– TABELA EVIDENCIANDO AS POSSÍVEIS ESPÉCIES FORMADAS PELO DMPO, SEUS PADRÕES ESPECTRAIS E O DESDOBRAMENTO DOS ACOPLAMENTOS HIPERFINOS.....  | 82 |
| TABELA 19– RESULTADOS DE CONVERSÃO DE EPOXIDAÇÃO DO ÓLEO DE MAMONA EMPREGANDO DIFERENTES PRÉ-CATALISADORES* .....  | 89 |

## LISTA DE ESQUEMAS

|   |    |
|---|----|
| ESQUEMA 1- Exemplo de reações possíveis com epóxidos empregando diferentes condições de reação. ....  | 11 |
| ESQUEMA 2- Ciclo catalítico de um alcóxido de vanádio por mecanismo de Sharpless. ....  | 12 |
| ESQUEMA 3- Representação estrutural de: (a) óleo de mamona não epoxidado, evidenciando o triacilglicerídeo ricinoleico. Para simplificação, apenas uma das cadeias do triacilglicerídeo ricinoleico é mostrada. Os valores numéricos correspondem aos deslocamentos químicos dos diversos tipos de hidrogênio. ....   | 27 |
| ESQUEMA 4- Representação estrutural de: (a) óleo de mamona não epoxidado, evidenciando a instauração do triacilglicerídeo ricinoleico e (b) óleo de mamona epoxidado, evidenciando a formação do epóxido do triacilglicerídeo ricinoleico. Para simplificação, apenas uma das cadeias do triacilglicerídeo ricinoleico é mostrada. Os valores numéricos entre parênteses correspondem aos deslocamentos químicos dos hidrogênios em diferentes ambientes químicos. .... | 32 |
| ESQUEMA 5- Fluxograma de preparação dos decavanadatos com segundo metal V-M-cátion. ....  | 38 |
| ESQUEMA 6- Esquema mostrando a especiação do $\{V_{10}O_{28}[Mn(H_2O)_5]_2\}^{2-}$ dependente do pH, sem que a estequiometria de reação (não determinada) tenha sido considerada. ....  | 55 |
| ESQUEMA 7- Reação de epoxidação de uma olefina à epóxido usando o pré-catalisador $V_{15}$ (R = radical alquila). ....  | 66 |
| ESQUEMA 8- Representação do consumo e regeneração do peroxovanadato e espécies subsequentes. ....   | 80 |
| ESQUEMA 9- Proposta para a geração das espécies radicalares $\bullet OOR$ e $\bullet OR$ . ....   | 86 |

## LISTA DE SIGLAS

*ADF - Amsterdam Density Functional*

*CCDC - Cambridge Crystallographic Data Centre*

*JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards*

*ORTEP - Oak Ridge Thermal Ellipsoid Program*

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\delta$  = Deslocamento químico

® = Marca registrada

P = Pascal

ppm = parte por milhão

T = temperatura (°C)

T = tempo

## LISTA DE ABREVIações

acac - acetilacetato

ampy - 2-picolilamina

DMPO - 5,5-dimetil-pirrolina-N-óxido

DMPO/ $\bullet$ CH<sub>3</sub> - DMPO com radical metila

DMPO/ $\bullet$ OR - DMPO com radical de alcóxido

DMPO/ $\bullet$ OOH - DMPO com radical superóxido

DMPOX - DMPO oxidado

DRX-monocristal - Difractometria de raios X de monocristal

DRX-pó - Difractometria de raios X de pó

IV - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

POM - Polioxometalato

POV - Polioxovanadato

ppm - parte por milhão

PW-91 - Perdew-Wang 91

RMN - Ressonância Magnética Nuclear

RPE - Ressonância Paramagnética Eletrônica

TMS - Tetrametilsilano

## SUMÁRIO

|  |    |
|--|----|
| <b>1 INTRODUÇÃO</b>  | 1  |
| <b>2. REVISÃO DA LITERATURA</b>  | 2  |
| 2.1. QUÍMICA DE POLIOXOVANADATOS   | 2  |
| 2.2. POLIOXOMETALATOS COMO CATALISADORES DE REAÇÕES DE EPOXIDAÇÃO  | 8  |
| 2.3. COMPOSTOS DE VANÁDIO COMO PRÉ-CATALISADORES   | 10 |
| 2.4. EPOXIDAÇÃO DO ÓLEO DE MAMONA  | 12 |
| 2.5. POLIOXOVANADATOS COMO POTENCIAIS PRÉ-CATALISADORES DA EPOXIDAÇÃO DO ÓLEO DE MAMONA  | 15 |
| <b>3. OBJETIVOS</b>  | 17 |
| 3.1. OBJETIVO GERAL  | 17 |
| 3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS   | 17 |
| <b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b>  | 18 |
| 4.1. DESCRIÇÃO GERAL DA APARELHAGEM E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS   | 18 |
| 4.1.1. Dosagem de vanádio  | 18 |
| 4.1.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)  | 18 |
| 4.1.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)   | 18 |
| 4.1.4. Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE)  | 19 |
| 4.1.5. Difratometria de raios X de monocristal (DRX-monocristal)   | 19 |
| 4.1.6. Difratometria de raios X de pó (DRX-pó)   | 19 |
| 4.1.7. Condições de vácuo  | 20 |
| 4.2. SOLVENTES E REAGENTES   | 20 |
| 4.2.1. Reagentes   | 20 |
| 4.2.2. Purificação da água   | 21 |
| 4.2.3. Extração do hidroperóxido de <i>tert</i> -butila (TBHP) e determinação da concentração da solução em tolueno  | 21 |
| 4.3. SÍNTESES  | 22 |
| 4.3.1. Reação direta entre $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Cl}$ e manitol           | 23 |
| 4.3.2. Reação entre $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Cl}$ (V-Mn-tma)                 | 23 |
| 4.3.3. Reação entre $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $[(\text{NH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3)_2]$ (V-Mn-tris) | 23 |
| 4.3.4. Reação entre $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , $\text{ZnCl}_2$ e $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Cl}$ (V-Zn-tma)   | 24 |
| 4.3.5. Reação entre $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , $\text{ZnCl}_2$ e $[(\text{NH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3)_2]$ (V-Zn-tris)                           | 24 |

|  |    |
|--|----|
| 4.3.6. Reação entre $\text{NH}_4\text{VO}_3$ e $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ( <b>V-Gd</b> ).....                             | 25 |
| 4.3.7. Reação de $\text{NH}_4\text{VO}_3$ com outros sais metálicos.....   | 25 |
| 4.4. DETERMINAÇÃO DE MASSA MOLAR MÉDIA, QUANTIFICAÇÃO DAS<br>DUPLAS LIGAÇÕES E PORCETAGEM DE TRIACILGLICERÍDEO RICINOLEICO<br>NO ÓLEO DE MAMONA..... | 26 |
| 4.4.1. Determinação de massa molar média do óleo de mamona ( $M_{\text{óleo}}$ ) .....   | 28 |
| 4.4.3. Determinação da porcentagem de triacilglicerídeo ricinoleico no óleo de<br>mamona ( $\%_{\text{óleo}}$ ) .....                                | 29 |
| 4.5. ENSAIOS DE EPOXIDAÇÃO DE ÓLEO DE MAMONA EMPREGANDO<br>POLIOXOVANADATOS COMO PRÉ-CATALISADORES .....   | 30 |
| 4.5.1. Ensaios para otimização dos parâmetros da epoxidação do óleo de mamona<br>.....   | 30 |
| 4.5.2. Determinação da porcentagem de conversão de epoxidação .....  | 31 |
| 4.5.2. Ensaios de reuso do pré-catalisador $\text{V}_{15}$ .....   | 34 |
| 4.5.3. Ensaios de epoxidação utilizando o capturador de radical 5,5-dimetil-pirrolina-<br>N-óxido (DMPO).....  | 35 |
| 4.5.3.1. Preparo da solução de DMPO.....   | 35 |
| 4.5.3.2. Acompanhamento da reação de epoxidação por RPE usando um capturador<br>de radical.....  | 35 |
| <b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....   | 37 |
| 5.1. ESTABELECIMENTO DA METODOLOGIA DE SÍNTESE A SER ADOTADA .   | 37 |
| 5.2. CARATERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DAS REAÇÕES PARA PRODUZIR<br>COMPOSTOS CONTENDO O DECAVANADATO COM MANGANÊS(II) OU<br>ZINCO(II).....                 | 39 |
| 5.2.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....  | 39 |
| 5.2.2. Difratometria de raios X de monocristal .....   | 41 |
| 5.2.3. Dosagem de vanádio .....  | 48 |
| 5.3. CARACTERIZAÇÃO EM SOLUÇÃO DOS PRODUTOS DAS REAÇÕES PARA<br>PRODUZIR COMPOSTOS CONTENDO O DECAVANADATO COM MANGANÊS(II)<br>OU ZINCO(II) .....    | 48 |
| 5.3.1. Ressonância Magnética Nuclear (RMN de $^{51}\text{V}$ ).....  | 48 |
| 5.3.2. Ressonância Paramagnética Eletrônica.....   | 51 |
| 5.3.3. Estudo da estabilidade do ânion $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5\}_2]^{2-}$ em solução aquosa.                   | 52 |
| 5.3.3.1. Variação da temperatura .....   | 52 |



|  |    |
|--|----|
| 5.3.3.2. Variação da concentração.....   | 53 |
| 5.3.3.3. Variação do pH.....   | 54 |
| 5.4. CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO DA REAÇÃO ENTRE $\text{NH}_4\text{VO}_3$ E $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....   | 56 |
| 5.4.1. Difractometria de raios X de monocristal .....  | 56 |
| 5.4.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....  | 59 |
| 5.4.3. Ressonância Paramagnética Eletrônica.....   | 60 |
| 5.5. REAÇÃO DE $\text{NH}_4\text{VO}_3$ COM OUTROS SAIS METÁLICOS.....   | 62 |
| 5.6. ENSAIOS DE CATÁLISE DE EPOXIDAÇÃO DO ÓLEO DE MAMONA .....   | 66 |
| 5.6.1. Ensaio empregando $[\text{Me}_4\text{N}]_6[\text{V}_{15}\text{O}_{36}\text{Cl}]$ ( <b>V<sub>15</sub></b> ) como pré-catalisador.....  | 66 |
| 5.6.1.1. Variação da temperatura .....   | 67 |
| 5.6.1.2. Variação da quantidade de oxidante .....  | 69 |
| 5.6.1.3. Variação do tempo de reação .....   | 70 |
| 5.6.1.4. Variação da quantidade de matéria de vanádio .....  | 70 |
| 5.6.1.5. Considerações sobre a adição de água ao sistema.....  | 71 |
| 5.6.1.6. Reuso do pré-catalisador $[\text{Me}_4\text{N}]_6[\text{V}_{15}\text{O}_{36}\text{Cl}]$ ( <b>V<sub>15</sub></b> ).....  | 73 |
| 5.6.1.7. Avaliação do uso de um excesso de água e do uso de $\text{H}_2\text{O}_2$ na reação de epoxidação do óleo de mamona empregando <b>V<sub>15</sub></b> como pré-catalisador ..... | 75 |
| 5.6.1.8. Investigação das espécies presentes na epoxidação do óleo de mamona pelo pré-catalisador <b>V<sub>15</sub></b> por RPE .....  | 76 |
| 5.6.1.9. Reação direta do agente oxidante com o pré-catalisador <b>V<sub>15</sub></b> .....  | 78 |
| 5.6.2. Acompanhamento da reação de epoxidação por RPE usando um capturador de radical.....   | 81 |
| 5.6.2.1. Espectros de RPE dos controles das reações de epoxidação com DMPO. 83   |    |
| 5.6.2.2. Ensaio de epoxidação empregando o sistema modelo $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ / álcool alílico / TBHP .....   | 85 |
| 5.6.2.3. Ensaio de epoxidação empregando o sistema <b>V<sub>15</sub></b> / óleo de mamona / TBHP.....  | 86 |
| 5.6.3. Estudos de epoxidação empregando outros oxocompostos de vanádio como pré-catalisadores.....   | 87 |
| 5.6.3.1. Comparação dos ensaios catalíticos dos polioxovanadatos de valência mista com pré-catalisadores de vanádio(IV) e de vanádio(V) .....  | 89 |
| 5.6.3.2. Comparação dos ensaios catalíticos dos decavanadatos contendo um segundo metal com pré-catalisadores de vanádio(IV) e de vanádio(V) .....                                       | 91 |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>6. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO .....</b>   | <b>93</b> |
| <b>7. REFERÊNCIAS.....</b>                         | <b>95</b> |
| ANEXO 1 – TABELA CRISTALOGRAFICA DE V-Mn-tma.....  | 103       |
| ANEXO 2 – TABELA CRISTALOGRAFICA DE V-Mn-tris..... | 111       |
| ANEXO 3 – TABELA CRISTALOGRAFICA DE V-Zn-tris..... | 122       |
| ANEXO 4 – TABELA CRISTALOGRAFICA DE V-Gd.....      | 133       |

## 1 INTRODUÇÃO

O uso de epóxidos como precursores para a síntese de compostos orgânicos de alto valor agregado é amplamente difundido na indústria química e farmacêutica por causa da facilidade de realizar reações utilizando o anel oxirânico. Entre as diversas possibilidades, destaca-se a formação de álcoois, éteres e aminas de forma seletiva e em altos rendimentos<sup>1</sup>. Além do uso de epóxidos como precursores para síntese orgânica, a epoxidação de substratos naturais como triacilglicerídeos de ácidos graxos são de interesse industrial, pois são obtidos a partir de fontes renováveis e podem ser usados como lubrificantes e plastificantes<sup>2</sup>.

A reação de uma olefina com um oxidante para gerar epóxido pode ser realizada utilizando um perácido como agente oxidante, entretanto o uso industrial destes oxidantes pode causar danos ao reator devido à reatividade desta classe de compostos. Para evitar este problema é possível utilizar peróxidos orgânicos ou peróxido de hidrogênio em conjunto com um catalisador inorgânico para promover a obtenção de epóxidos em condições brandas de reação.

Há uma vasta quantidade de catalisadores desenvolvidos para promover a reação de epoxidação de olefinas, que variam desde compostos de coordenação mononucleares até estruturas lamelares como o Hidróxido Duplo Lamelar. O uso de polioxometalatos (POMs) empregando peróxido de hidrogênio ou peróxido de alquila tem sido visto como uma das alternativas promissoras, devido ao baixo custo de produção dos pré-catalisadores e os altos rendimentos de epoxidação de vários substratos olefínicos. Já os polioxovanadatos (POVs) têm sido pouco explorados em reações de epoxidação, mesmo que vários sistemas mononucleares tenham demonstrado o potencial catalítico do vanádio.

Visando preencher essa lacuna, na dissertação de mestrado da Maria Carolina Chaves, nosso grupo de pesquisa iniciou os estudos catalíticos empregando o polioxovanadato  $[(CH_3)_4N]_6[V_{15}O_{36}Cl]$ , **V<sub>15</sub>**, como pré-catalisador de epoxidação do óleo de mamona, utilizando um peróxido orgânico. Os resultados obtidos foram bastante promissores, gerando o óleo epoxidado com uma conversão de 70%. O interesse neste substrato reside na possibilidade de agregar valor econômico a importante insumo nacional, pois o Brasil é terceiro maior produtor de mamona do mundo. Nesta dissertação foi dada continuidade aos trabalhos anteriores do grupo e foi iniciada a avaliação do potencial catalítico de novos polioxovanadatos.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1. QUÍMICA DE POLIOXOVANADATOS

Os polioxometalatos (POMs) são íons poliatômicos geralmente baseados nos metais tungstênio, molibdênio, nióbio, tântalo ou vanádio em alto estado de oxidação, interligados por oxigênios em ponte e contendo grupos oxo terminais<sup>3</sup>. O primeiro polioxometalato foi sintetizado por Berzelius<sup>3</sup> no começo do século XIX, no entanto estes compostos só se tornaram realmente populares a partir de meados do século XX, devido à alta carga superficial adotada, a estabilidade frente às reações de oxidação e a estabilidade térmica de até aproximadamente 500 °C. Outro atrativo é o grande número de estruturas auto-organizadas que podem ser obtidas de forma reprodutível, variando condições de reação como a temperatura e pH do meio<sup>4</sup>.

Os polioxometalatos podem ser divididos em duas grandes classes: os isopoliânions e os heteropoliânions. Os isopoliânions tem formulação geral  $M_xO_y^{n-}$ , como os hexa- e os decametallatos e adotam estruturas similares a de Lindqvist, na qual octaedros são unidos por seus vértices (FIGURA 1).

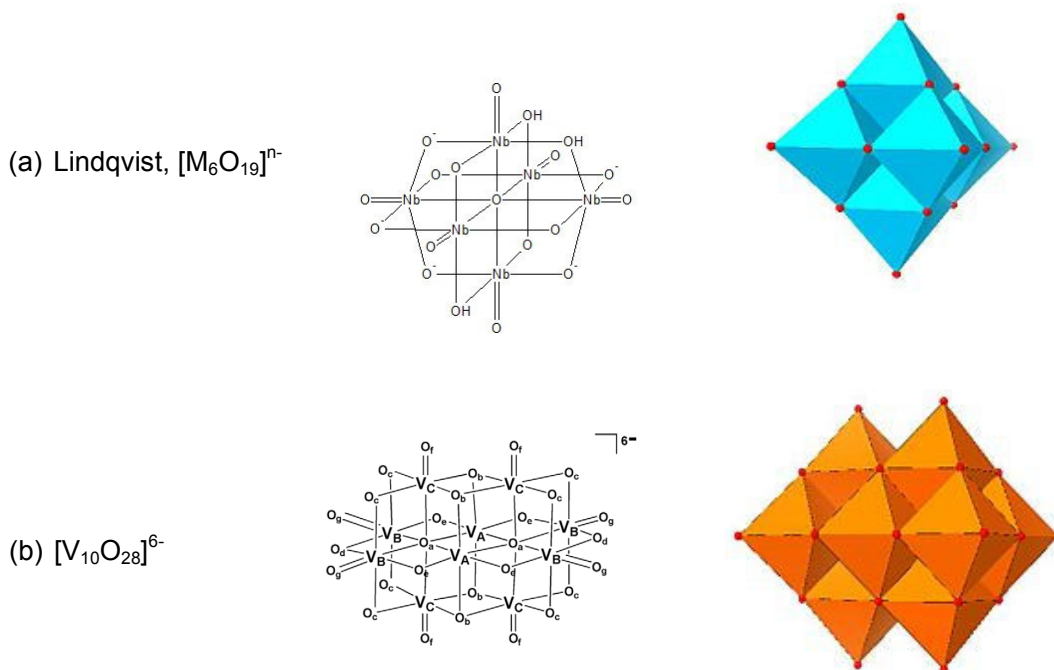


FIGURA 1- Tipos de estruturas de isopoliânions com modelos evidenciando a organização dos poliedros e exemplos relacionados. (a) estrutura de Lindqvist,  $[Nb_6O_{19}]^{8-5}$ ; (b) decavanadato  $[V_{10}O_{28}]^{6-6}$ .

FONTE: Reproduzido de Ohlin (2008) e Crans (2006).

Os heteropoliânions, por sua vez possuem um ou mais heteroátomos em sua estrutura e podem ser descritos pela formulação geral  $X_sM_nO_m^{y-}$  (onde X = heteroátomo)<sup>7</sup>. Atualmente já são conhecidas estruturas com mais de 60 heteroátomos, o que enriquece muito a diversidade estrutural e a potencial aplicação desta grande classe de compostos<sup>7</sup>. As estruturas mais comumente adotadas são as de Keggin, na qual 12 centros metálicos encontram-se em volta de um heteroátomo tetraédrico ligado covalentemente a quatro oxigênios do arcabouço metálico (FIGURA 2a) e a estrutura de Dawson<sup>3</sup>, na qual a relação do heteroátomo para o metal é de 2:18 (FIGURA 2b). Esses agregados podem encapsular moléculas pequenas como água e acetonitrila ou ânions como haletos, fosfatos ou carbonatos.

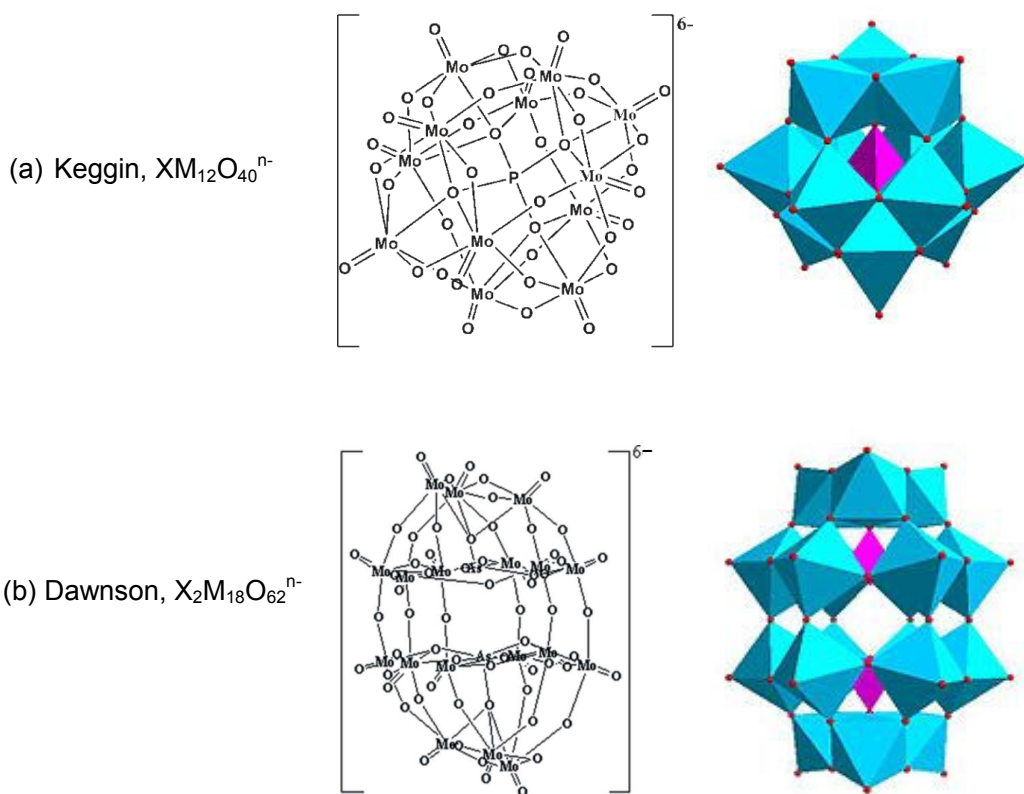


FIGURA 2- Tipos de estruturas de heteropoliânions com modelos evidenciando a organização dos poliedros e exemplos relacionados. (a) estrutura de Keggin<sup>8</sup>,  $[Mo_{12}O_{40}P]^{6-}$  e (b) estrutura de Dawson,  $[Mo_{18}O_{62}As_2]^{6-9}$ .

FONTE: Reproduzido de Lu (2010) e Yu (2009).

A maioria das publicações envolvendo polioxometalatos são as que empregam os metais tungstênio e molibdênio, porém a partir de 2002 ocorreu um grande

aumento de publicações envolvendo vanádio. O interesse em polioxovanadatos (POVs) está relacionado com as topologias que podem ser obtidas pela combinação de subunidades octaédricas  $\{VO_6\}$ , tetraédricas  $\{VO_4\}$  e/ou piramidal de base quadrada  $\{VO_5\}$ , contendo o metal em um único estado de oxidação (+4 ou +5) ou de valência mista<sup>10</sup>.

A química de vanádio em solução aquosa é conhecida pela diversidade de espécies que se formam dependendo de vários fatores como pH, concentração de vanádio, temperatura e força iônica do meio. De uma maneira simplificada pode-se dizer que em meio básico é favorecida a espécie mononuclear  $[VO_4]^{3-}$  e que estas se agrupam para formar oligômeros cíclicos, como  $[V_3O_9]^{3-}$  e  $[V_4O_{12}]^{4-}$ , em pH próximo a 7 (FIGURA 2). Em pH abaixo de 6 o polioxoânion  $[V_{10}O_{28}]^{6-}$  é formado com diferentes graus de protonação até que em meio muito ácido a espécie  $[V_{10}O_{28}]^{6-}$  é hidrolisada à espécie octaédrica  $[VO_2(OH_2)_4]^+$ .<sup>11</sup>

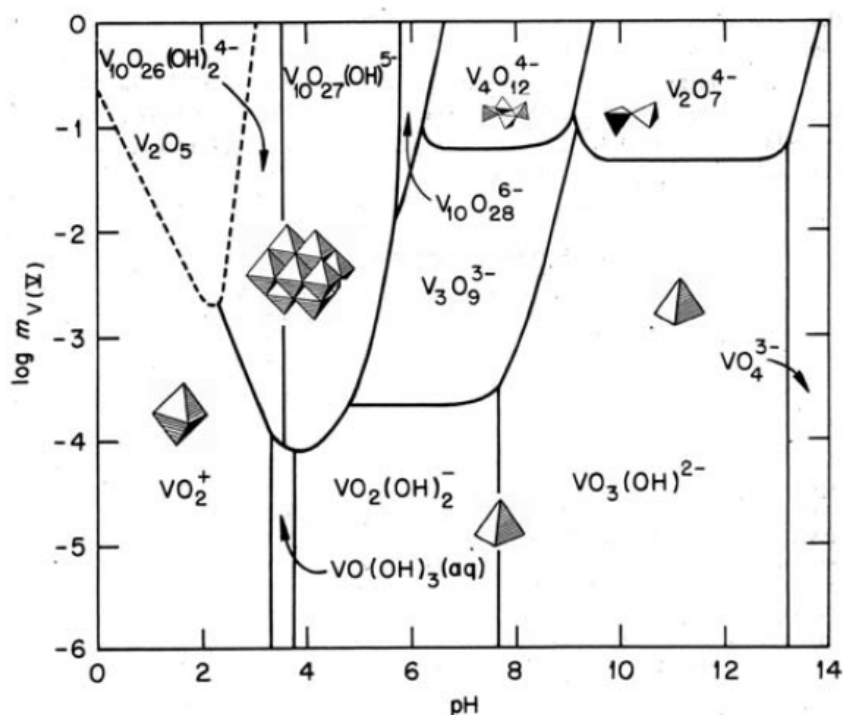


FIGURA 3- Gráfico das espécies formadas em meio aquoso dependentes do pH e da concentração de vanádio(V)<sup>11</sup>.

FONTE: Reproduzido de Livage (1998).

O polioxovanadato mais estudado é o decavanadato,  $[V_{10}O_{28}]^{6-}$  (FIGURA 1b), em razão da presença desse ânion em processos de regulação e contração muscular, necrose, marcadores de stress oxidativo, consumo de oxigênio mitocondrial, etc<sup>12</sup>. O

ânion  $[V_{10}O_{28}]^{6-}$  apresenta todos os centros de vanádio(V) em geometria octaédrica e tem topologia de um dímero de Lindqvist condensada por uma aresta de cada unidade (FIGURA 1b)<sup>13</sup>. Este POV pode ser preparado pela acidificação de soluções aquosas de orto- e metavanadatos em pH de 3 a 6, obtendo-se ânions com diferentes graus de protonação em função do pH escolhido<sup>10</sup>. Quando combinado com sais de amônio quaternário pode ainda ser solúvel em solventes de menor polaridade e empregado em reações de oxidação de hidrocarbonetos por  $O_2$ <sup>14</sup>.

Diferente do decavanadato, os POVs pseudoesféricos são estruturas formadas por unidades  $\{VO_5\}$  em geometria piramidal de base quadrada e podem ser totalmente reduzidos, totalmente oxidados ou de valência mista, ou seja, constituídas de vanádio(IV)<sup>15</sup>, vanádio(V)<sup>16</sup> ou vanádio(IV/V)<sup>17</sup>, respectivamente. Nestas estruturas os poliedros são organizados de forma que os grupos vanadilas ( $V=O$ ) fiquem direcionados para o exterior da estrutura (FIGURA 4).

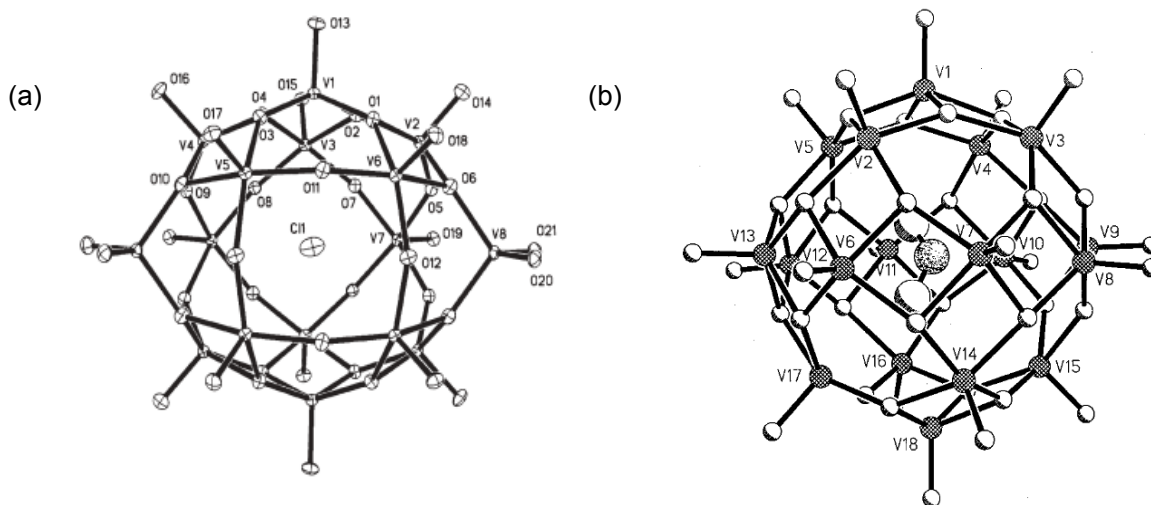


FIGURA 4-Diagrama ORTEP de heteropolioxovanadatos: (a)  $[V_{16}O_{42}(Cl)]^{8-}$ ,<sup>18</sup> (b)  $[HV_{18}O_{42}(HCOO)]^{10-}$ .<sup>15</sup>

FONTE: Reproduzido de Khan (2005) e Müller (1997).

Polioxovanadatos de valência mista podem ser sintetizados por diversas rotas. A mais comum é a síntese solvotérmica utilizando um material de partida de vanádio(V) como o  $V_2O_5$  ou  $NH_4VO_3$  e um agente redutor, gerando arcabouços que variam estruturalmente de acordo com as condições de reação, a natureza do agente redutor e com a presença de cátions ou ânions que auxiliem na estabilização do agregado.<sup>12</sup> Esses agregados podem encapsular diversos ânions como haletos, fosfatos ou carbonatos, como por exemplo em  $[[V_{16}O_{38}Br]^{4-}]^{13}$ ,  $[H_4PV_{14}O_{42}]^{4-}$ ,<sup>19</sup> e

$[\text{HV}_{18}\text{O}_{42}(\text{HCOO})]^{10-}$  (FIGURA 4)<sup>13</sup>. Essa estrutura conhecida como gaiola possui um dipolo, em que o polo negativo está na superfície da esfera enquanto o polo positivo está no interior. Este polo positivo no interior da estrutura é estabilizado por interação eletrostática com o ânion encapsulado na estrutura de gaiola<sup>14</sup>.

Os POMs e POVs descritos anteriormente podem ser empregados na preparação de materiais híbridos orgânicos / inorgânicos criando uma ampla variedade de compostos com aplicações na ciência de materiais e biomateriais. As moléculas orgânicas podem estar ligadas covalentemente ao polioxometalato, como em  $[\text{V}_6\text{O}_{13}(\text{OCH}_3)_6]^{2-}$ , ou ainda se apresentarem como contraíon do agregado (FIGURA 5).

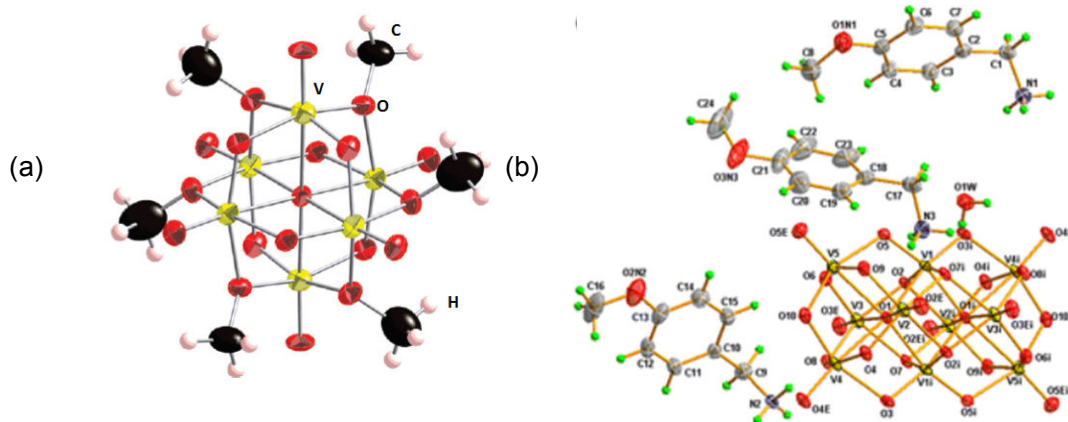


FIGURA 5-Estruturas do POV  $[\text{V}_6\text{O}_{13}(\text{OCH}_3)_6]^{2-10}$  e do decavanadato com cátion orgânico  $[4-(\text{CH}_3\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NH}_3]_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>20</sup>.

FONTE: Reproduzido de Hayashi (2009) e Toumi (2015).

Analogamente aos híbridos orgânicos / inorgânicos, os POVs podem ainda ser empregados como blocos construtores de diversos agregados contendo um ou mais heterometais<sup>21</sup>. A incorporação do segundo metal pode se dar através da substituição de um dos vanádios constituintes do agregado pelo segundo metal<sup>22</sup>, pela coordenação de um complexo a um dos oxigênios terminais<sup>23</sup>, por ponte dupla ( $\mu\text{-O}$ ) do POV<sup>24</sup> ou ainda como um cátion complexo que atua como contraíon do polioxoânion<sup>25</sup>. Exemplos destas variações são apresentados nas FIGURAS 6a e 6b.

O ânion decavanadato tem sido o agregado mais explorado na tentativa de estabelecer rotas reprodutíveis, no entanto muitos estudos ainda deverão ser realizados para que os fatores que determinam se um complexo será coordenado ao ânion ou incorporado como contraíon, sejam bem estabelecidos.



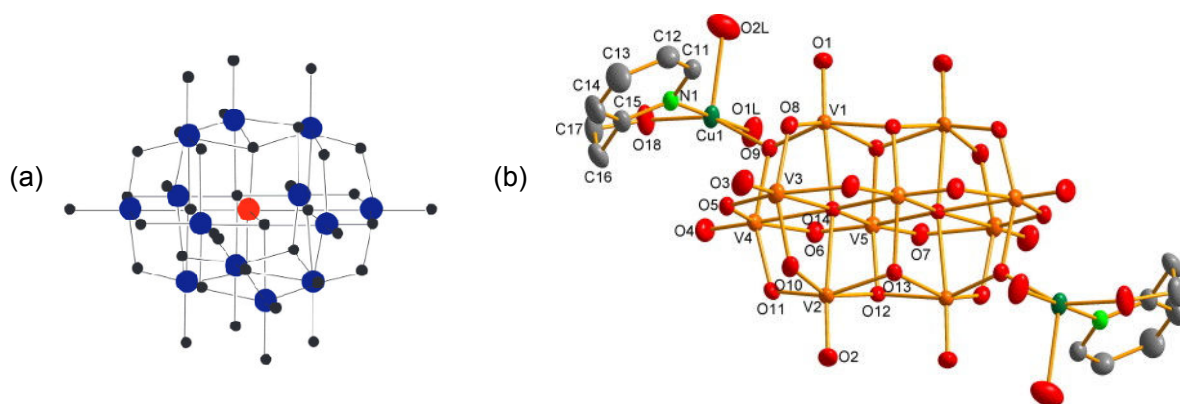


FIGURA 6-Exemplos de polioxovanadatos contendo heterometais a) encapsulado no POV (d) ânion de  $K_7[MnV_{13}O_{38}]18H_2O^{22}$  e b) com um complexo coordenado  $(2-hepH^+)_2[Cu(H_2O)_2(O,N-2-hep)]_2V_{10}O_{28} \cdot 6H_2O^{24}$ .  
 FONTE: Reproduzido de Chakrabarty (2012) e Toumi (2015).

O uso de POVs contendo um segundo metal foi explorado na fotodegradação do corante rodamina B utilizando radiação UV e mostrou que o emprego dos compostos contendo o POV e manganês  $(NH_4)_2[\{Mn(salen)(H_2O)\}_6V_6O_{18}]$  e  $(NH_4)_2[Mn(salen)(H_2O)_2]_4[V_{10}O_{28}]$  (FIGURA 7) tem maior atividade que o  $[V_{10}O_{28}]^{6-}$  contendo contraíon inorgânico e o complexo  $[Mn(salen)(H_2O)_2]^{2-}$  sozinhos<sup>26</sup>.

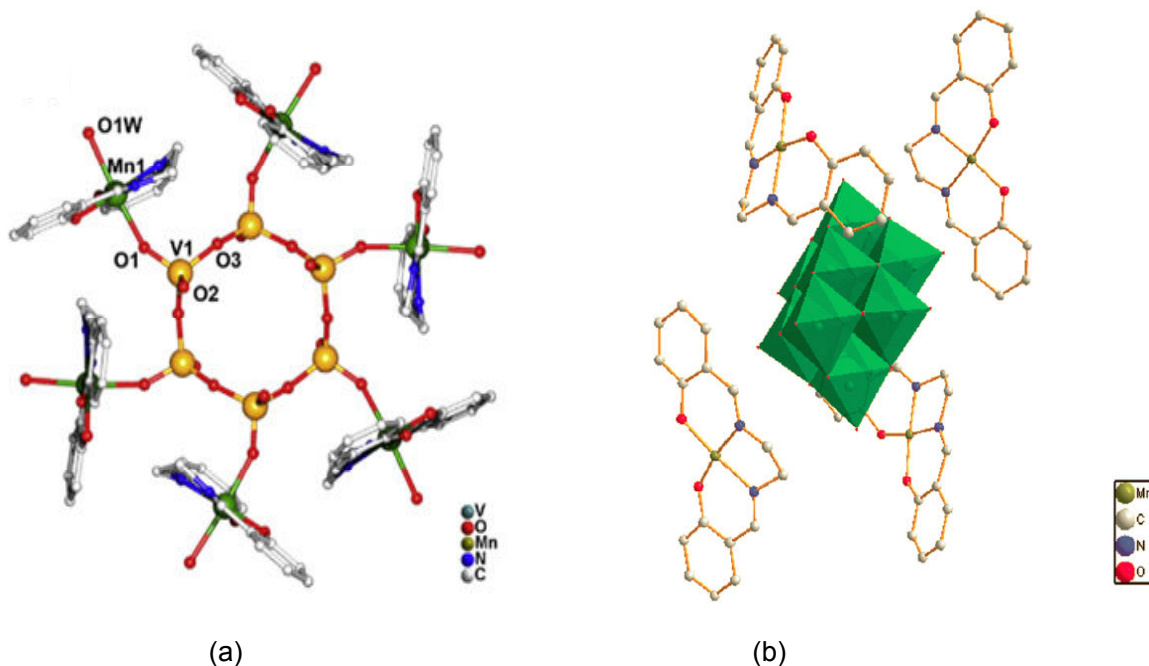


FIGURA 7- Representação da estrutura dos compostos  $(NH_4)_2[\{Mn(salen)(H_2O)\}_6V_6O_{18}]^{26}$  (esquerda) e  $(NH_4)_2[Mn(salen)(H_2O)_2]_4[V_{10}O_{28}]^{27}$  (direita).

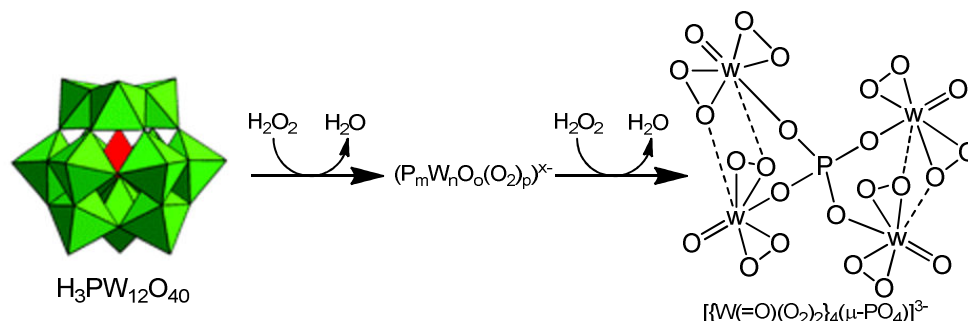
FONTE: Reproduzido de Wu (2012) e Lin (2011).

## 2.2. POLIOXOMETALATOS COMO CATALISADORES DE REAÇÕES DE EPOXIDAÇÃO

Atualmente os POMs e especialmente os POVs vem sendo avaliados para aplicações em química de materiais e em áreas biomédicas apresentando atividade antiviral<sup>28</sup>, ação anticâncer<sup>17</sup> e em estudos de contração muscular<sup>12</sup>. No entanto, dentre as possíveis aplicações já descobertas, o emprego de polioxometalatos em reações de catálise de oxidação de diversos substratos orgânicos<sup>29</sup>, oxidação fotocatalítica<sup>30</sup> e produção de hidrogênio<sup>31</sup> são as de maior destaque.

Em reações de epoxidação o emprego de POMs em conjunto com um peróxido de alquila<sup>32</sup> ou peróxido de hidrogênio<sup>33</sup> tem levado a conversões acima de 80% para uma grande gama de olefinas. Para polioxometalatos o mecanismo mais aceito envolve a ruptura parcial do agregado após a adição de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) formando espécies de menor nuclearidade. Um exemplo é o polioxometalato com estrutura de Keggin  $[\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ , que ao reagir com  $\text{H}_2\text{O}_2$  forma a espécie  $[\text{PO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_4]^{3-}$  ativa para a epoxidação de olefinas de cadeia curta (FIGURA 8)<sup>33</sup>.

Etapa i)



Etapa ii)

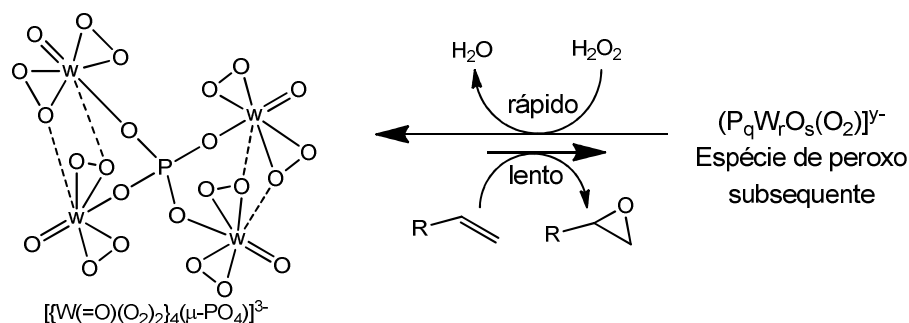


FIGURA 8- Mecanismo de epoxidação utilizando  $[\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ .  
FONTE: Adaptado de Mizuno (2005)<sup>33</sup>.

A utilização de polioxometalatos contendo metais da primeira série de transição (Mn, Co e Ti)<sup>34,35,36</sup> tem sido explorada para promover a oxidação seletiva de olefinas. Estudos do mecanismo de reação demonstraram que a substituição de um Mo ou W do POM por outro metal de transição (TM) altera o caminho da reação, pois o peróxido coordena-se preferencialmente ao centro metálico substituído formando a espécie cataliticamente ativa (Etapa (i) da FIGURA 9)<sup>37</sup>.

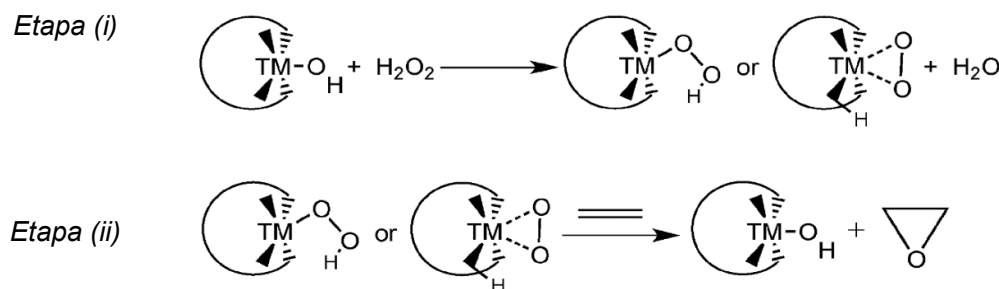


FIGURA 9- Mecanismo de epoxidação para POMs substituídos com metais de transição.  
FONTE: Reproduzido de López (2012)<sup>37</sup>.

O polioxoperoxometalato formado na etapa (i) reage com uma olefina, transferindo o oxigênio que gera o epóxido e regenera o hidróxido ligado ao heterometal do POM. Nestes sistemas, a incorporação de um segundo metal aos POMs levou a uma estabilidade adicional do polioxoperoxometalato. Por exemplo, o  $[\text{Bu}_4\text{N}]_4[\text{HPTi}(\text{O}_2)\text{W}_{11}\text{O}_{39}]$  foi capaz de atuar como catalisador para a epoxidação de 2,3,5-trimetilfenol a 2,3,5-trimetil-*p*-benzoquinona com 95% de conversão sem que ocorresse a quebra da estrutura polinuclear durante a oxidação<sup>38</sup>.

O baixo custo de obtenção aliado a boa performance catalítica de polioxometalatos, contendo ou não um heterometal, tem feito com que essa classe seja considerada uma alternativa promissora para as transformações parcialmente oxidativas e seletivas em indústrias que utilizam ácidos percarboxílicos, diminuindo o risco operacional do manuseio de resíduos ácidos e minimizando a corrosão dos reatores.

No entanto, os polioxovanadatos que são baseados em um metal da primeira série de transição ainda não foram adequadamente avaliados para este fim. Entre os poucos relatos envolvendo este metal encontra-se o uso do polioxotungstato heterometálico contendo dois centros de vanádio  $[\gamma\text{-}1,2\text{-H}_2\text{SiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{4-}$ , como catalisador da epoxidação de substratos mais complexos como o geraniol, o limoneno,

olefinas ramificadas e olefinas cíclicas<sup>39</sup>. Este POM mostrou-se mais versátil que o POM homometálico, alcançando 93% de conversão para o 1-buteno empregando o oxidante  $\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>40</sup> comparado com 80% de conversão para o mesmo substrato para o  $[\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ <sup>33</sup>. Para esse POM o mecanismo via ligante peroxo apresentado na FIGURA 9 é o mais aceito<sup>37</sup>.

### 2.3. COMPOSTOS DE VANÁDIO COMO PRÉ-CATALISADORES

A adição de peróxidos a complexos de vanádio(IV ou V) leva à formação de espécies peroxovanadatos capazes de catalisar diversas reações de oxidação de substratos orgânicos<sup>41</sup>. Entre as principais reações pode-se destacar as transformações apresentadas na FIGURA 10. Exemplos bem-sucedidos do uso de compostos simples de vanádio em catálise são a descarboxilação oxidativa dos ácidos láctico, mandélico e maleico formando aldeídos, a oxidação do ácido glutarônico a ácido fórmico e a epoxidação de álcoois alílicos<sup>42,43</sup>.

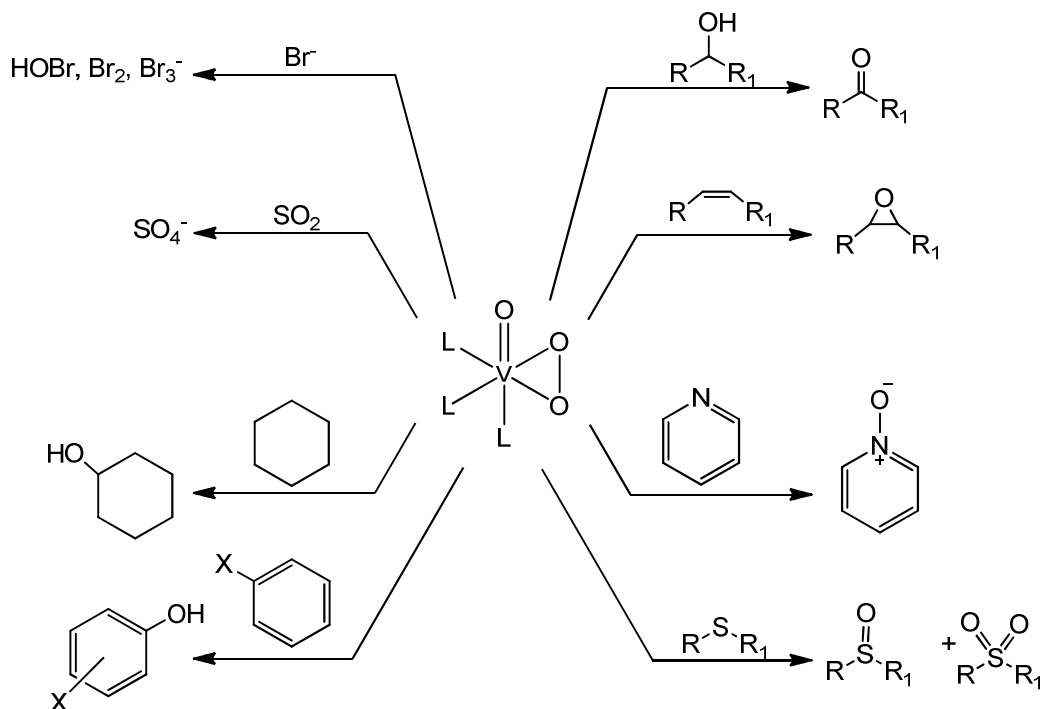
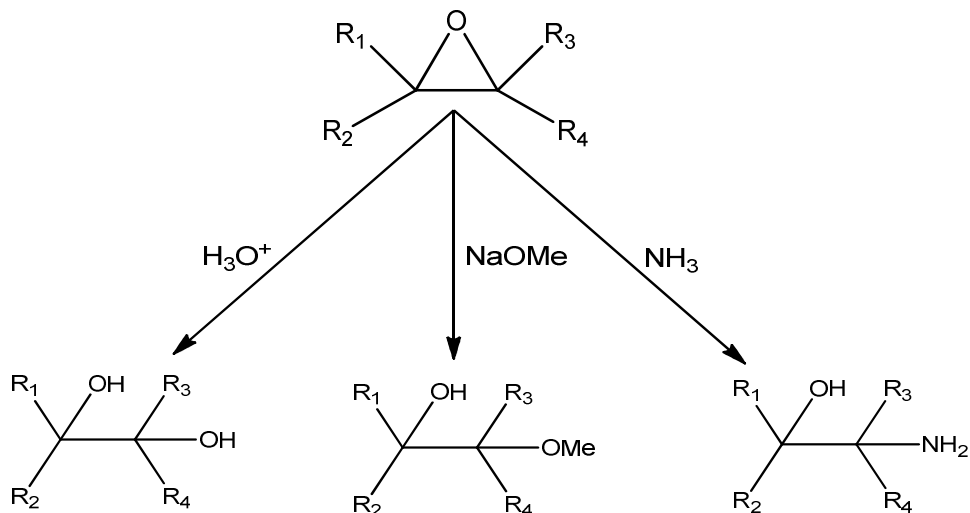


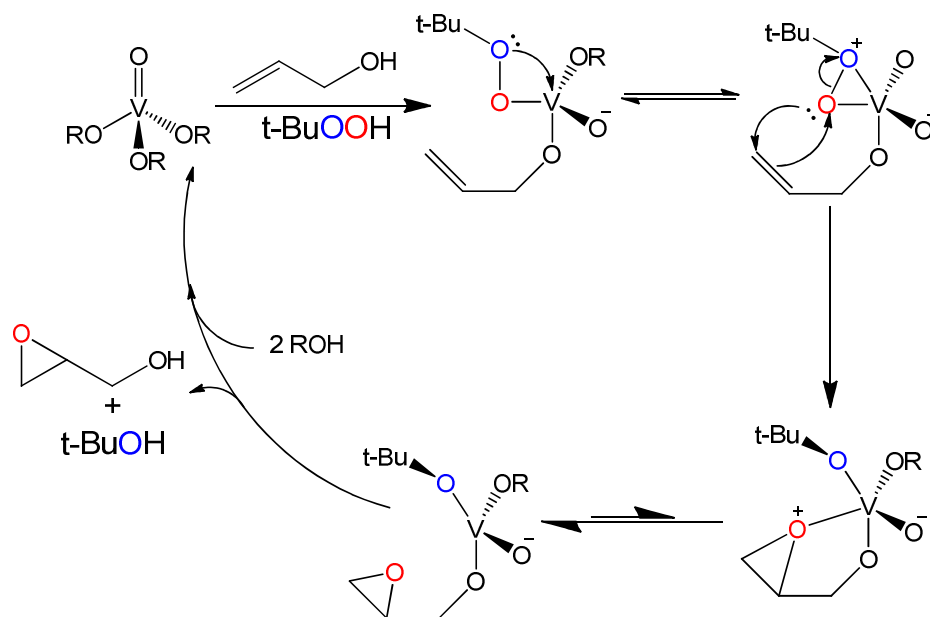
FIGURA 10- Reações de oxidação catalisadas por peroxovanadatos.  
FONTE: Reproduzido de Conte (2011)<sup>41</sup>.

A epoxidação de álcoois olefínicos por  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$  (acac = acetilacetionato), em catálise homogênea, alcança conversões superiores a 85% quando o agente oxidante é um hidroperóxido de alquila<sup>44</sup>. O interesse na epoxidação de substratos orgânicos decorre da indústria farmacêutica e de química fina, pela vantagem de utilizar o grupo oxirânico como precursores para a obtenção de diversos grupos funcionais (ESQUEMA 1)<sup>1</sup>.



ESQUEMA 1-Exemplo de reações possíveis com epóxidos empregando diferentes condições de reação.

Segundo os autores, o ciclo catalítico é similar ao descrito por Sharpless e Katsuki<sup>45</sup> para catálise promovida por alcóxidos de titânio(IV). Este mecanismo inicia-se com a coordenação do alquil peróxido e de uma hidroxila do substrato ao centro de vanádio (ESQUEMA 2).



ESQUEMA 2- Ciclo catalítico de um alcóxido de vanádio por mecanismo de Sharpless.  
 FONTE: Adaptado de Katsuki (1980)<sup>45</sup>.

A etapa lenta do mecanismo ocorre de maneira concertada, entre a quebra da ligação O–O do peróxido e a transferência de elétrons entre os átomos envolvidos na epoxidação. A última etapa do mecanismo é a liberação do epóxido e do álcool respectivo ao álcool peróxido utilizado.

## 2.4. EPOXIDAÇÃO DO ÓLEO DE MAMONA

Os óleos vegetais possuem ácidos graxos e triacilglicerídeos em sua composição e são usados para a produção de oleoquímicos por causa de suas propriedades químicas e físicas. Entre eles o óleo de mamona é visto como um dos óleos não comestíveis promissores em função do seu baixo custo, tempo de meia vida longo, potencial aplicação na produção de energia e possibilidade de funcionalização<sup>46</sup>.

A planta *Ricinus communis* L. apresentada na FIGURA 11, também conhecida como mamona, é a principal fonte de óleo de rícino pela prensagem dos frutos. Os principais produtores de mamona no mundo são a Índia (74%), China (13%) e o Brasil (6,1%)<sup>47</sup>. No Brasil a produção de mamona é focada principalmente na região

Nordeste, porém o Paraná possui uma produtividade comparada com a da Bahia, estado que tem a maior produção de mamona <sup>48</sup>(ver TABELA 1).



FIGURA 11- Fotos da planta (esquerda) e do fruto (direita) da *Ricinus communis* L.  
FONTE: Reproduzido do site da Embrapa<sup>49</sup>.

TABELA 1– PRODUTIVIDADE DE MAMONA EM CAROÇO DE ALGUNS ESTADOS DO BRASIL, EM kg/ha

| Estado       | 2011/2012 | 2012/13 | 2013/14 |
|--------------|-----------|---------|---------|
| Paraná       | 620       | 600     | 622     |
| São Paulo    | 1554      | 1980    | 1848    |
| Minas Gerais | 738       | 630     | 450     |
| Piauí        | 96        | 75      | 767     |
| Bahia        | 207       | 166     | 630     |

Fonte: Adaptado do Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento<sup>48</sup>.

A produção de mamona tem como principal objetivo a extração do óleo de rícino (FIGURA 12) que é constituído por 84 a 94% de triacilglicerídeo ricinoleico (FIGURA 13). O óleo de rícino tem viscosidade de  $2,42 \times 10^{-4}$  Pa·s a 10 °C, entretanto tende a formar uma goma em tempos curtos. Apesar da formação de goma, o óleo de rícino pode ser empregado como lubrificante por não dissolver componentes feitos de borracha<sup>50</sup>.



FIGURA 12 - Foto do óleo de mamona com os frutos e a semente da planta *Ricinus communis* L..  
 FONTE: Reproduzido do site *Falcon Essential Oils*<sup>51</sup>.

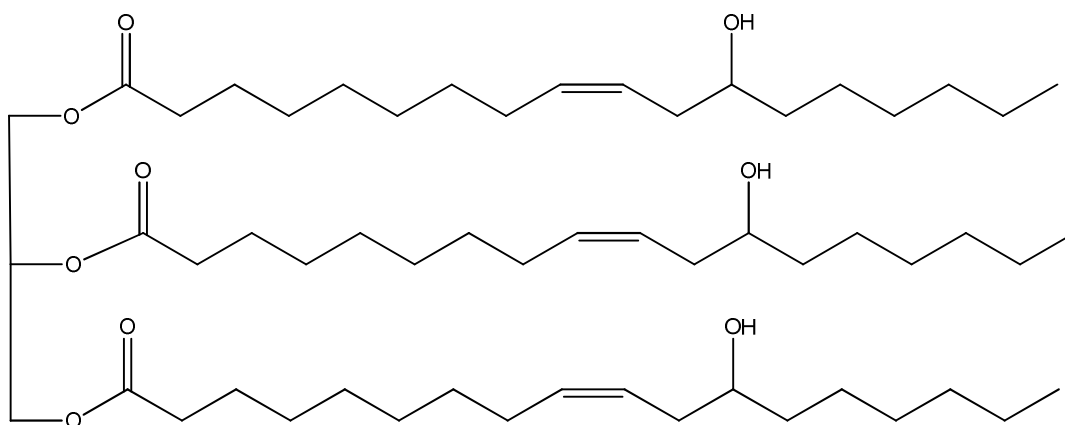


FIGURA 13- Representação estrutural do triacilglicerídeo do ácido ricinoleico.

A epoxidação das duplas ligações presentes no triacilglicerídeo ricinoleico produz o anel oxirânico altamente reativo, que pode ser utilizado em grandes variedades de reações com nucleófilos para produzir dióis, aminoálcoois, hidroxinitrilas, hidroxiésteres, etc. O epóxido tem maior valor agregado do que o óleo de mamona em razão do seu emprego na indústria de plastificantes, tintas ou revestimento de materiais<sup>2</sup>.

A epoxidação de óleos vegetais tem sido realizada na indústria pelo uso dos ácidos peracético e perfórmico, que são preparados *in situ* pela oxidação do ácido com  $H_2O_2$ , usando  $H_2SO_4$  como catalisador<sup>2</sup>. Entre as principais desvantagens deste processo destacam-se a instabilidade do anel oxirânico obtido desta forma, pois a abertura do anel é catalisada em meio ácido e a dificuldade de separação de subprodutos ácidos, que acabam por gerar resíduos altamente corrosivos<sup>52</sup>. Desta



forma, tanto no meio acadêmico quanto industrial, tem-se aumentado o interesse no desenvolvimento de sistemas capazes de superar estas desvantagens.

Uma das alternativas para a epoxidação de óleos vegetais é a substituição do uso de perácidos por catalisadores baseados em metais de transição. Na literatura há diversas publicações utilizando catalisadores de titânio(IV), vanádio(IV), tungstênio (VI) e outros metais em alto estado de oxidação empregados na epoxidação de produtos naturais, como substrato modelo, inclusive com relatos de sucesso tanto em catálise homogênea quanto heterogênea pela imobilização dos catalisadores<sup>39</sup>.

Uma classe de compostos que tem obtido sucesso na epoxidação de olefinas são os POMs. A reação bifásica ácido oleico / solução aquosa de peróxido de hidrogênio empregando o pré-catalisador  $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$  tem obtido 95% de conversão a 60 °C em 5 min. Os POMs também podem atuar como pré-catalisadores heterogêneos, como o  $[\gamma-SiW_{10}O_{34}(H_2O)_2]^{4-}$  imobilizado em sílica modificada, que catalisou a epoxidação seletiva da olefina alifática do limoneno<sup>39</sup>.

## 2.5. POLIOXOVANADATOS COMO POTENCIAIS PRÉ-CATALISADORES DA EPOXIDAÇÃO DO ÓLEO DE MAMONA

Epóxidos do óleo de mamona têm sido empregados na fabricação de plastificantes<sup>53</sup>, lubrificantes<sup>54</sup>, vernizes<sup>55</sup>, surfactantes e aditivos de alimentos, entre diversos outros usos<sup>56</sup>. Visando explorar o potencial catalítico dos oxocompostos de vanádio em um importante insumo nacional, o triacilglicerídeo ricinoleico (FIGURA 13), que compõe cerca de 84 a 91% do óleo vegetal extraído da mamona, foi preliminarmente avaliado por nosso grupo de pesquisa no trabalho de mestrado da Maria Carolina Chaves<sup>57</sup>. O nosso interesse em funcionalizar óleos vegetais que contêm dupla ligação, vem da demanda econômica em valorizar a matéria prima produzida no país, sendo o Paraná um dos maiores produtores de mamona.

Entre os oxocompostos de vanádio avaliados o polioxovanadato de valência mista  $[Me_4N]_6[V_{15}O_{36}Cl]$  (**V<sub>15</sub>**) (FIGURA 14) mostrou-se bastante promissor para a catálise da epoxidação do triacilglicerídeo ricinoleico<sup>57</sup>. Os resultados demonstraram uma conversão ao epóxido de aproximadamente 70%, indicando o potencial dessa classe para esta transformação.

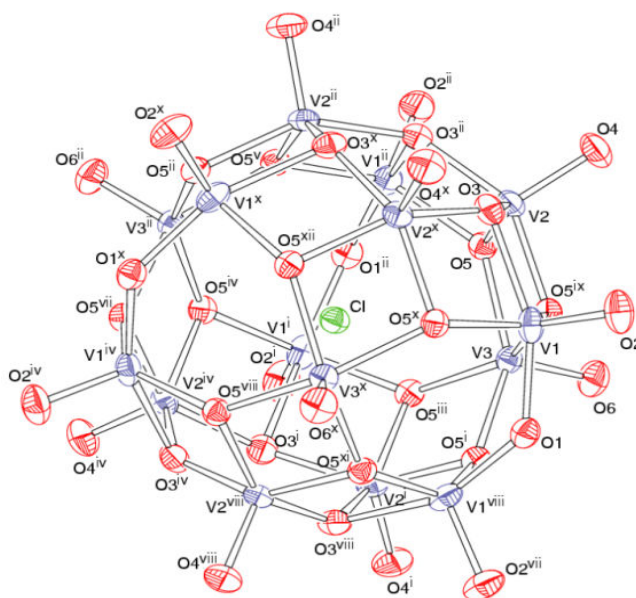


FIGURA 14- Representação ORTEP para o ânion de  $[\text{Me}_4\text{N}]_6[\text{V}_{15}\text{O}_{36}\text{Cl}]$  (**V<sub>15</sub>**).  
 FONTE: Reproduzido de Nunes (2012)<sup>17</sup>.

Na literatura não há muitos relatos referentes ao uso de vanadatos na epoxidação de álcool alílicos ou olefinas, o trabalho que mais se assemelha a esta dissertação são os estudos de Villa *et al.* que fazem a imobilização do ânion decavanadato em hidróxidos lamelares duplos na epoxidação do produto natural geraniol obtendo uma conversão de 95% em tolueno/decano a 20 °C em 4 h de reação, empregando a razão de vanádio : substrato de 1:12<sup>58</sup>.

Os bons resultados obtidos por Villa *et al.* utilizando o decavanadato imobilizado e os resultados promissores obtidos por nosso grupo<sup>57</sup> empregando o **V<sub>15</sub>** nos levaram a aprofundar os estudos com este POV e a ampliar a gama de POVs avaliados através do desenvolvimento de sistemas heterometálicos com o decavanadato. Como demonstrado para polioxotungstatos<sup>40</sup> e na fotodegradação da rodamin B <sup>26</sup>, a incorporação de um segundo metal de transição ou um lantanídeo, com reconhecida atividade catalítica pode melhorar ainda mais os resultados catalíticos do POM.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. OBJETIVO GERAL

Desenvolver polioxovanadatos homo- e heterometálicos que possam ser utilizados como pré-catalisadores de reações de epoxidação de óleos vegetais insaturados de interesse industrial.

#### 3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 3.2.1. Sintetizar polioxovanadatos baseados na unidade  $[V_{10}O_{28}]^{6-}$  contendo metais da primeira série de transição e gadolínio(III);
- 3.2.2. Caracterizar os produtos das reações empregando (difratometria de raios X de monocristal), gravimétricos e espectroscópicos (espectroscopia vibracional na região de infravermelho (IV), Ressonância Magnética Nuclear (RMN de  $^1H$  e RMN de  $^{51}V$ ) e Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE);
- 3.2.3. Aprofundar os estudos de epoxidação do triacilglicerídeo ricinoleico empregando o polioxovanadato de valência mista  $[V_{15}O_{36}Cl]^{6-}$  como pré-catalisador e o hidroperóxido de *tert*-butila como agente oxidante, variando-se as condições de reação (tempo, temperatura, concentração de pré-catalisador e de agente oxidante);
- 3.2.4. Realizar ensaios preliminares de epoxidação do triacilglicerídeo ricinoleico empregando os polioxovanadatos preparados neste trabalho. Para tal estudo serão inicialmente empregadas as condições previamente estabelecidas para o polioxoânion  $[V_{15}O_{36}Cl]^{6-}$  no item 3.2.3;
- 3.2.5. Acompanhar as reações de epoxidação por técnicas espectroscópicas (RPE e RMN de  $^{51}V$ ), para os sistemas que se mostrarem mais promissores, visando inferir sobre a natureza das espécies ativas no meio de reação.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. DESCRIÇÃO GERAL DA APARELHAGEM E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

#### 4.1.1. Dosagem de vanádio

A dosagem de vanádio dos produtos foi realizada por meio de titulação redox, no mínimo em duplicata, conforme método descrito na literatura<sup>59</sup>. Foi utilizado sulfato ferroso amoniacal  $((\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  para quantificar o teor de vanádio(V). Como indicador redox, foi utilizado a difenilamina sulfonato de bário  $\text{Ba}(\text{SO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$ .

#### 4.1.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)

Os espectros de absorção na região do infravermelho médio ( $400$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ ) foram registrados em pastilhas de KBr com o uso dos espectrofotômetros BIORAD FTS-3500GX ou Bomen MB100 (resolução de  $2$  ou  $4\text{ cm}^{-1}$ ). As pastilhas foram preparadas empregando aproximadamente  $200\text{ mg}$  de KBr e  $2\text{ mg}$  de amostra através da maceração da mistura, seguida de prensagem.

#### 4.1.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

Os experimentos de ressonância magnética nuclear (RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{51}\text{V}$ ) foram realizados a  $295\text{ K}$ , ou com variação de temperatura, num espectrômetro Bruker AVANCE 400 operando a  $9,4\text{ T}$  e equipado com uma sonda multinuclear ( $5\text{ mm}$ ) de detecção direta. O núcleo de  $^{51}\text{V}$  foi observado a  $105,25\text{ MHz}$  e os deslocamentos foram referenciados usando o  $\text{VOCl}_3$  (puro, em capilar) como  $(\delta) 0,00\text{ ppm}$ , para  $^{51}\text{V}$ . Os espectros foram analisados com o programa Topspin 3.1 da Bruker.

#### 4.1.4. Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE)

Os experimentos de ressonância paramagnética eletrônica em banda X (9,5 GHz) foram registrados no pó pulverizado ou em solução a temperatura ambiente e a 77 K. Os equipamentos utilizados foram os espectrômetros EMX-Micro ou Elexsys E500. O tratamento dos dados e a simulação dos espectros foram realizados empregando-se os programas Bruker WinEPR SimFonia.

#### 4.1.5. Difratometria de raios X de monocristal (DRX-monocristal)

As análises por difratometria de raios X de monocristal foram realizadas utilizando um difratômetro Bruker D8 Venture equipado com detector de área Photon100 com tecnologia CMOS (*Complementary Metal Oxide Semiconductor*), fontes de radiação monocromática de  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$  (Mo-K $\alpha$ ) e  $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$  (Cu-K $\alpha$ ) e sistema de controle de temperatura na amostra (Kryoflex II). Os cristais foram coletados da solução e imersos em óleo, em seguida os cristais foram montados no goniômetro e analisados. As estruturas moleculares e cristalinas foram resolvidas por métodos diretos (SHELXS-97) e refinadas em  $F^2$  com SHELXL-97<sup>60</sup>. Os elipsoides térmicos para os átomos, exceto hidrogênio, foram desenhados com 50% de probabilidade de deslocamento.

#### 4.1.6. Difratometria de raios X de pó (DRX-pó)

Os difratogramas de raios X pó foram obtidos em um equipamento Shimadzu XRD-6000 a 40 kV, usando uma fonte de radiação de Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Silício em pó foi utilizado como referência interna. Os experimentos foram realizados de 10 a 80° com velocidade de varredura de  $0,02^\circ \text{s}^{-1}$  em  $2\theta$ .

#### 4.1.7. Condições de vácuo

A secagem dos produtos de reação de epoxidação foi realizada sob vácuo de  $10^{-2}$  Torr.

#### 4.2. SOLVENTES E REAGENTES

##### 4.2.1. Reagentes

Os reagentes e solventes que foram empregados sem tratamento prévio estão apresentados na TABELA 2. Os outros reagentes serão apresentados nas seções abaixo.

TABELA 2– REAGENTES UTILIZADOS NESSE TRABALHO E DETALHES TÉCNICOS

| Fórmula  | Nome                                      | Procedência   | Pureza (%)                  |
|--|---|---------------|-----------------------------|
| $\text{NH}_4\text{VO}_3$                                       | Metavanadato de amônio                    | VETEC         | 99                          |
| $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$                                    | Cloreto de tetrametilamônio               | Aldrich       | 99                          |
| $\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$                  | tris(hidroximetil)aminometano             | Sigma-Aldrich | 99,8                        |
| $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$                      | Cloreto de manganês(II) tetrahidratado    | VETEC         | 99                          |
| $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | Acetato de manganês(II) tetrahidratado    | VETEC         | 99                          |
| $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$                            | Manitol                                   | USB           | 99,2                        |
| $\text{ZnCl}_2$  | Cloreto de zinco(II)                      | Sigma-Aldrich | 99,8                        |
| $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$           | Nitrato de gadolínio(III) hexahidratado   | Sigma-Aldrich | 99,8                        |
| $\text{NaHSO}_3$   | Bisulfito de sódio                        | Synth         | -                           |
| $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$                            | Hidroperóxido de <i>terc</i> -butila      | Alfa Aesar    | 70% em água                 |
| $\text{H}_2\text{O}_2$   | Peróxido de hidrogênio                    | Neon          | 29% em água                 |
| $[\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)]$                  | oxobis(2,4-pentanedionato) de vanádio(IV) | Alfa Aesar    | > 98%                       |
| $\text{Na}_2\text{SO}_4$                                       | Sulfato de sódio anidro                   | VETEC         | -                           |
| $\text{C}_3\text{H}_9\text{O}$                                 | propan-2-ol                               | VETEC         | 99%                         |
| $\text{CDCl}_3$  | Clorofórmio deuterado                     | Sigma-Aldrich | 98, contendo (0,1% de TMS*) |
| $\text{CHCl}_3$  | Clorofórmio                               | VETEC         | Grau espectroscópico        |
| $\text{HCl}$   | Ácido Clorídrico                          | VETEC         | 37%                         |

\* TMS = tetrametilsilano

#### 4.2.2. Purificação da água

A água utilizada nas sínteses dos polioxovanadatos foi tratada por um purificador Milli-Q, Millipore tipo 1, resistividade de 18,2 M $\Omega$ ·cm a 25 °C ou destilada e bidestilada em equipamento Elga.

#### 4.2.3. Extração do hidroperóxido de *tert*-butila (TBHP) e determinação da concentração da solução em tolueno

O oxidante hidroperóxido de *tert*-butila, 70% em água (m/V) foi extraído com tolueno, seco com sulfato de sódio anidro e conservado a baixa temperatura (4 °C) e sobre peneira molecular 4 Å para posterior uso. A extração de 100 mL da solução aquosa de TBHP comercial foi realizada em um funil de separação por 4 vezes, empregando sempre 25 mL de tolueno. A fração orgânica foi seca com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro.

A determinação da concentração do TBHP em tolueno foi realizada por RMN de <sup>1</sup>H quantitativo, seguindo procedimentos descritos em literatura<sup>57, 61</sup>. Para tal, uma alíquota de 100  $\mu$ L da solução de TBHP extraída foi diluída com 500  $\mu$ L de CDCl<sub>3</sub>. A porção do espectro que evidencia os sinais das metilas do tolueno ( $\delta$  = 2,32 ppm) e das metilas do TBHP ( $\delta$  = 1,3 ppm), é apresentada na FIGURA 15.

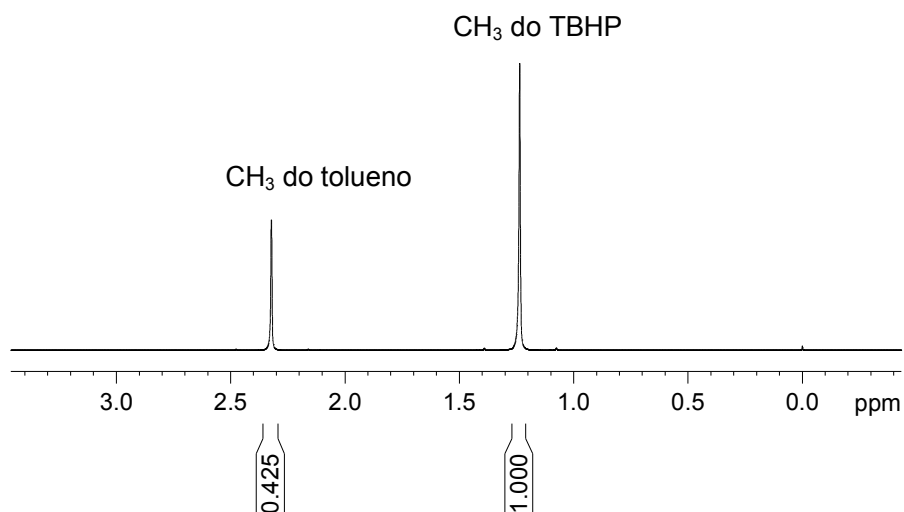


FIGURA 15- Espectro de RMN de <sup>1</sup>H quantitativo da solução de TBHP em tolueno, registrado à temperatura ambiente em CDCl<sub>3</sub>, na frequência de 400,13 MHz.

O valor da razão entre as quantidades de tolueno e de TBHP ( $\chi$ ) foi determinado calculando-se a razão entre a área de integração dos sinais dos H das metilas de cada um dos compostos presentes na solução, normalizada pelo número de H das metilas (3 para o tolueno e 9 para o TBHP, ver Equação 1).

$$\chi = \frac{\int (\delta = 2,32)/_3}{\int (\delta = 1,3)/_9}$$

[Eq. 1]

Onde:

- $\int(\delta = 2,32)$  será o valor obtido pela integração de área do sinal referente aos hidrogênios da metila do tolueno;
- $\int(\delta = 1,3)$  será o valor da integração de área do sinal referente aos 9 hidrogênios das 3 metilas do TBHP. Observe que no espectro apresentado na FIGURA 15, este valor, foi calibrado para 1,00.

A seguir o valor de  $\chi$  foi substituído na Equação 2 para que a concentração de TBHP,  $[TBHP]$ , em mol L<sup>-1</sup> fosse determinada.

$$[TBHP] = \frac{d}{[(M_{\text{tolueno}}) \cdot \chi] + (M_{TBHP})} \times 10^3$$

Eq. 2

Onde:

- d = densidade da solução de TBHP em tolueno em g mL<sup>-1</sup>. A densidade foi obtida pesando 10 mL da solução em balão volumétrico;
- M = massa molar ( $M_{\text{tolueno}} = 92,14 \text{ g mol}^{-1}$  e  $M_{TBHP} = 90,12 \text{ g mol}^{-1}$ );
- $\chi$  corresponde à razão entre as quantidades de tolueno e de TBHP, obtida por RMN de <sup>1</sup>H através da Equação 1.

#### 4.3. SÍNTESES



Os compostos  $[\text{Me}_4\text{N}]_6[\text{V}_{15}\text{O}_{36}\text{Cl}]$  (**V<sub>15</sub>**)<sup>17</sup> e  $(\text{NH}_4)_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}^{62}$  foram sintetizados seguindo procedimentos descritos em literatura com rendimentos de 70 e 25% respectivamente. O polioxovanadato  $[\text{tma}]_4[\text{V}_{18}\text{O}_{42}]$  (**V<sub>18</sub>**) foi preparado e cedido pela mestrandia Kahoana Postal (Dados ainda não publicados).

#### 4.3.1. Reação direta entre $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Cl}$ e manitol

Em um balão de fundo redondo foi adicionado  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (500 mg, 4,27 mmol),  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Cl}$  (0,468 mg, 4,27 mmol), (2R,3R,4R,5R)-Hexano-1,2,3,4,5,6-hexol (0,388 mg, 2,13) e  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0,845 mg, 4,27 mmol) na proporção de 2:2:2:1. Em seguida foi adicionado 100 mL de água deionizada. Após 5 min a solução mudou de incolor para alaranjada e depois de 20 min para marrom escuro. A solução foi filtrada após 18 h obtendo-se um sólido marrom alaranjado (0,478 mg). O filtrado foi descartado após 6 semanas sem indícios de precipitação ou cristalização. Este produto não receberá código, pois não foi possível caracterizá-lo completamente.

#### 4.3.2. Reação entre $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Cl}$ (**V-Mn-tma**)

Em um balão de fundo redondo foi adicionado  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (584 mg, 5,0 mmol) e  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Cl}$  (109 mg, 1,0 mmol). Em seguida foi adicionado 20 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  obtendo-se uma mistura levemente alaranjada que foi aquecida até ebulição e permaneceu sob agitação até ficar homogênea (aproximadamente 10 minutos). A solução foi resfriada e o pH foi ajustado para 4,5 com HCl 37% (V/V) gerando uma solução laranja. Em seguida, foram adicionados 5,0 mL de uma solução aquosa de  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (197 mg, 1,0 mmol). Após a adição não houve mudança na coloração da solução e está recebeu uma sobrecamada de 8 mL de propan-2-ol e foi resfriada a 4 °C. Depois de 7 dias formaram-se cristais trigonais amarelos que foram filtrados e secos ao ar (0,395 g de **V-Mn-tma**, rendimento de 73% em relação ao vanádio).

#### 4.3.3. Reação entre $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $[(\text{NH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3)_2]$ (**V-Mn-tris**)

Em um balão de fundo redondo foram adicionados  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (584 mg, 5,0 mmol), 2-amino-2-hidroximetil-propan-1,3-diol (tris) (121 mg, 1,0 mmol). A seguir adicionou-se 20 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ , obtendo-se uma suspensão amarelada que foi aquecida até ebulição e permaneceu sob agitação até ficar homogênea. A solução foi resfriada e o pH ajustado para 4,5 com HCl 37% (V/V) gerando uma solução laranja que recebeu a adição de uma solução de  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (197 mg, 1,0 mmol) em 5,0 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ . Após esta adição, não houve mudança na coloração da solução, que recebeu uma sobrecamada de 8,0 mL de propan-2-ol e foi mantida a 4 °C para cristalização. Após 5 dias formaram-se cristais em forma de placas amarelas que foram filtrados e secos ao ar. (0,190 g de **V-Mn-tris**, rendimento de 25% em relação ao vanádio).

#### 4.3.4. Reação entre $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , $\text{ZnCl}_2$ e $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Cl}$ (**V-Zn-tma**)

Em um balão de fundo redondo foram adicionados  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (584 mg, 5,0 mmol) e  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Cl}$  (109 mg, 1,0 mmol). Em seguida, adicionaram-se 20 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ , resultando em uma mistura levemente alaranjada que foi aquecida até ebulição, permanecendo sob agitação até total homogeneização (aproximadamente 10 minutos). A solução foi resfriada e o seu pH ajustado para 4,5 com HCl 37% (V/V), gerando uma solução laranja. Em seguida, foi adicionado uma solução de  $\text{ZnCl}_2$  (136 mg, 1,0 mmol) em 5 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ . Após a adição, não houve mudança na coloração da solução. Posteriormente, a solução recebeu uma sobrecamada de 8,0 mL de propan-2-ol e foi resfriada a 4 °C para cristalização. Após 3 dias foram observados cristais prismáticos amarelos translúcidos que foram filtrados e secos ao ar (0,056 g de **V-Zn-tma**, rendimento de 8% em relação ao vanádio).

#### 4.3.5. Reação entre $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , $\text{ZnCl}_2$ e $[(\text{NH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3)_2]$ (**V-Zn-tris**)

Em um balão de fundo redondo foram adicionados  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (584 mg, 5,0 mmol), 2-amino-2-hidroximetil-propan-1,3-diol (tris) (121 mg, 1,0 mmol, e 20 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ , obtendo-se uma mistura incolor que foi aquecida até ebulição e permaneceu sob agitação até ficar homogênea (aproximadamente 10 minutos). A solução foi resfriada e o pH ajustado para 4,5 com HCl 37% (V/V) gerando uma solução laranja. Em

seguida, foi adicionada uma solução de  $\text{ZnCl}_2$  (136 mg, 1,0 mmol) em 5 mL água. Após homogeneização, a mistura de reação recebeu uma sobrecamada de 8,0 mL de propan-2-ol e foi resfriada a 4 °C. Depois de 3 dias de repouso formaram-se cristais amarelos triangulares que foram filtrados e secos ao ar (0,339 g de **V-Zn-tris**, rendimento de 48% em relação ao vanádio).

#### 4.3.6. Reação entre $\text{NH}_4\text{VO}_3$ e $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**V-Gd**)

Em um balão de fundo redondo foram adicionados  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  ( $m = 0,584$  mg;  $n = 5,0$  mmol) e 20 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ . A seguir a mistura foi aquecida até ebulição e mantida até completa homogeneização (aproximadamente 10 minutos). Em seguida o pH da solução foi ajustado para 4,30 com HCl 37% (V/V) e a solução tornou-se laranja intenso. Em seguida, foi adicionado uma solução de  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $m = 0,450$  mg;  $n = 1,0$  mmol) em 5,0 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  (proporção de 1:5 em relação ao vanádio). O pH da solução baixou para 3,78. A solução foi resfriada a 4 °C por 10 dias gerando cristais amarelos translúcidos com formato de blocos, que foram filtrados e secos ao ar (0,542 g de **V-Gd** rendimento de 69% em relação ao vanádio).

#### 4.3.7. Reação de $\text{NH}_4\text{VO}_3$ com outros sais metálicos

Os produtos das reações com outros sais de metais da primeira série de transição não foram completamente caracterizados neste trabalho e, portanto, suas sínteses serão apresentadas de maneira genérica. Estes produtos não receberam códigos específicos.

As reações foram realizadas por um procedimento análogo aos descritos nos itens 4.3.2 a 4.3.5, empregando  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  como material de partida de vanádio e  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Cl}$  ou  $[(\text{NH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3)_2]$  para fornecer o cátion orgânico. Os complexos utilizados foram  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  na proporção de 5 V : 1 M ( $M = \text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$  e  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ). As quantidades utilizadas de cada reagente, os rendimentos e as características dos produtos de síntese estão listadas na TABELA 3.

Em um procedimento típico, uma suspensão contendo  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  e cloreto de tetrametilamônio em 20 mL de água foi aquecida até completa solubilização dos

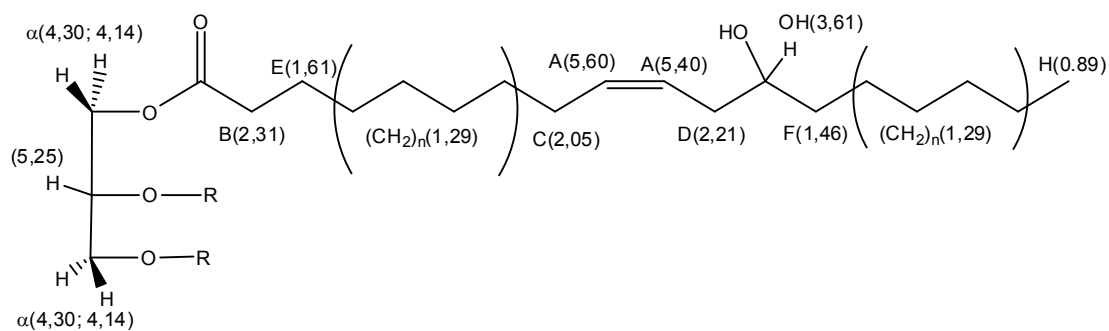
reagentes (aproximadamente 10 minutos). A seguir, esta foi resfriada até temperatura ambiente e teve o seu pH ajustado para 4,5 com HCl 37% (V/V). A solução laranja resultante recebeu a adição de 5 mL de uma solução aquosa do sal metálico e foi agitada até gerar uma solução homogênea. A seguir, a solução recebeu uma sobrecamada de 8 mL de propan-2-ol e foi mantida a 4 °C para cristalização. Após o tempo necessário para cristalização, um cristal foi retirado diretamente da solução mãe e analisado por difratometria de raios X de monocristal.

TABELA 3– QUANTIDADES DE REAGENTES ESPREGADAS NAS REAÇÕES DE PREPARAÇÃO DE POLIOXOVANADATOS CONTENDO UM SEGUNDO METAL E CARACTERÍSTICAS DOS PRODUTOS

| Quantidade dos reagentes   | Tempo de Cristalização (dias) | Característica dos produtos |
|--|-------------------------------|-----------------------------|
| NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub> (584 mg, 5 mmol), [(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N]Cl (109 mg, 1 mmol) e CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (237 mg, 1,0 mmol) | 14                            | Prismas Laranja             |
| NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub> (584 mg, 5 mmol), [(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N]Cl (109 mg, 1 mmol) e NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (237 mg, 1,0 mmol) | 14                            | Blocos amarelos             |
| NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub> (584 mg, 5 mmol), [(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N]Cl (109 mg, 1 mmol) e CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O (170 mg, 1,0 mmol) | 3                             | Blocos laranja              |

#### 4.4. DETERMINAÇÃO DE MASSA MOLAR MÉDIA, QUANTIFICAÇÃO DAS DUPLAS LIGAÇÕES E PORCETAGEM DE TRIACILGLICERÍDEO RICINOLEICO NO ÓLEO DE MAMONA

Neste trabalho foram utilizados os óleos de mamona das marcas Aldrich e Alfa Aesar. Os óleos foram analisados por RMN de <sup>1</sup>H quantitativo usando 120 mg de óleo de mamona em 0,5 mL de CDCl<sub>3</sub>. Os sinais do espectro do óleo de mamona (FIGURA 16) foram atribuídos aos hidrogênios do triacilglicerídeo ricinoleico conforme mostrado no ESQUEMA 3 e, para melhor visualização, os dados foram compilados na TABELA 4.



ESQUEMA 3- Representação estrutural de: (a) óleo de mamona não epoxidado, evidenciando o triacilglicerídeo ricinoleico. Para simplificação, apenas uma das cadeias do triacilglicerídeo ricinoleico é mostrada. Os valores numéricos correspondem aos deslocamentos químicos dos diversos tipos de hidrogênio.

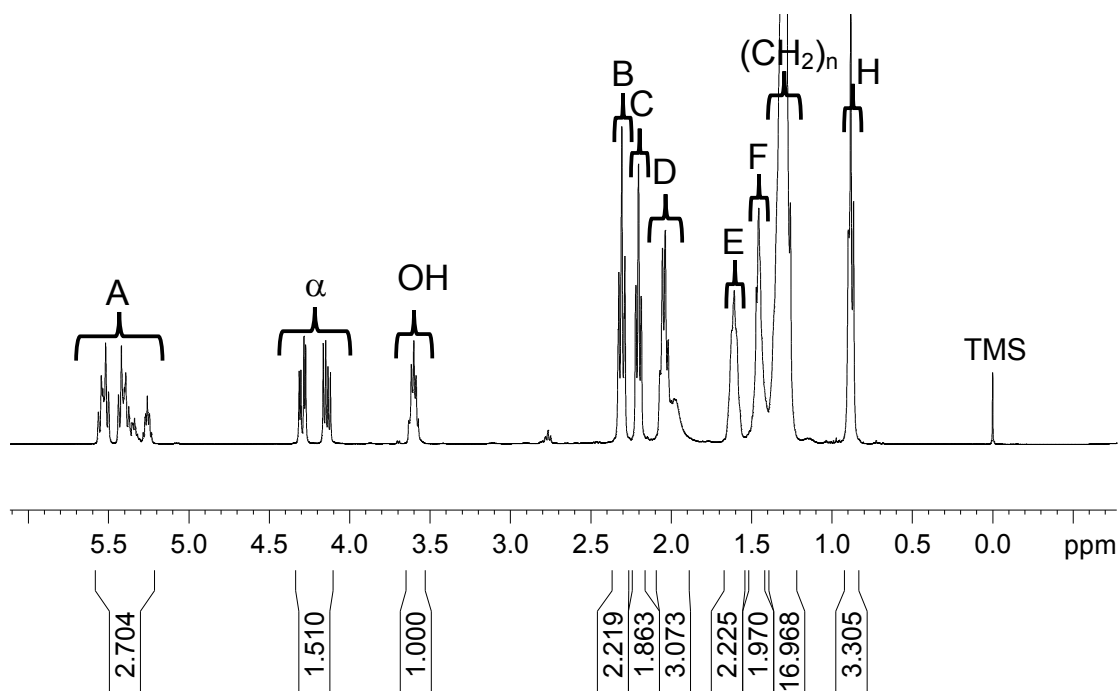


FIGURA 16- Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  indicando o valor das integrais de área e nomeando os sinais para o óleo de mamona da marca Aldrich.

TABELA 4– ATRIBUIÇÃO DOS SINAIS E SEUS VALORES DE INTEGRAL DO ESPECTRO DE RMN de  $^1\text{H}$  EM  $\text{CDCl}_3$  DO ÓLEO DE MAMONA

| Hidrogênios                          | Deslocamento químico ( $\delta$ ) | Sinais            | Valor da integral |
|--------------------------------------|-----------------------------------|-------------------|-------------------|
| $\text{CH}_2\text{COO}$              | 4,14- 4,30                        | $\alpha$          | 1,510             |
| $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2$ | 5,34-5,60                         | A                 | 2,704             |
| $\text{OCO}-\text{CH}_2\text{CH}_2$  | 2,31                              | B                 | 2,219             |
| $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2$ | 2,00-2,07                         | C                 | 1,863             |
| $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2$ | 2,21                              | D                 | 3,073             |
| $\text{OCO}-\text{CH}_2\text{CH}_2$  | 1,61                              | E                 | 2,225             |
| $(\text{HO})\text{C}-\text{CH}_2$    | 1,46                              | F                 | 1,970             |
| $(\text{CH}_2)_n$                    | 1,29                              | $(\text{CH}_2)_n$ | 16,968            |
| $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_n$ | 0,85-0,89                         | H                 | 3,305             |
| $(\text{OH})\text{CHCH}_2$           | 3,58-3,64                         | OH                | 1,000a            |

<sup>a</sup> O valor da integral desse sinal foi calibrado para 1,000. Os valores expressos foram determinados tanto para o óleo da Alfaesar quanto para o da Aldrich. Por serem os mesmos, apenas o valor determinado para o óleo da Aldrich foi apresentado.

#### 4.4.1. Determinação de massa molar média do óleo de mamona ( $M_{\text{óleo}}$ )

Aplicando os valores obtidos pela integração de área dos sinais apresentados na FIGURA 16 e na TABELA 4, nas equações abaixo obteve-se os valores de massa molar média ( $M_{\text{óleo}}$ ) (Equação 2) e o número de duplas ligações presentes no óleo de mamona (Equação 3).

$$M_{\text{óleo}} = \frac{15,034(\int H)}{3 \left( \int \alpha / 4 \right)} + \frac{14,026(\omega)}{2 \left( \int \alpha / 4 \right)} + \left[ \frac{26,016}{2 \left( \int \alpha / 4 \right)} \left( \int A - \frac{\int \alpha}{4} \right) \right] + 173,1$$

[Eq. 3]

Onde:

- $M_{\text{óleo}}$  = massa molar média do óleo de mamona
- Os valores 15,034, 14,026, 26,016 e 173,1 correspondem à massa molar, em  $\text{g mol}^{-1}$ , dos fragmentos  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  e  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6$ , respectivamente
- As letras  $\alpha$ , A, B, C, D, E e F correspondem aos sinais do óleo de mamona atribuídos na TABELA 4
- $\int H$  = integral de área do sinal atribuído como H
- $\int \alpha$  = integral de área do sinal atribuído como  $\alpha$
- $\omega = \int B + \int C + \int D + \int E + \int F + \int (\text{CH}_2)_n$  ( $\int$  = integral das áreas relativas a cada sinal)
- $\int A$  = integral de área do sinal atribuído como A

A Equação 3 foi definida considerando a soma de termos referentes a contribuição de cada fragmento constituinte do triacilglicerídeo ricinoleico para a

massa molar média. Por exemplo, o primeiro termo trata do fragmento metila, logo, seria o produto da massa molar do fragmento  $\text{CH}_3$  pelo valor obtido pela integração deste sinal dividido pela quantidade de hidrogênios do fragmento (3 hidrogênios) e por um fator  $(f\alpha/4)$ , que estabelece uma relação com cada termo em função do triacilglicerídeo ricinoleico.

Da mesma forma, o segundo termo considera os sinais referentes aos metilenos (B, C, D, E, F e  $(\text{CH}_2)_n$ ). Já o terceiro termo é calculado de forma diferente dos demais por se referir ao fragmento que contém a dupla ligação.

Os dois óleos empregados mostraram-se bastante similares em sua composição em relação à massa molar média. Para o óleo de mamona da Alfa Aesar o valor de  $M_{\text{óleo}}$  determinado foi de  $823,12 \text{ g mol}^{-1}$  e para o da Aldrich foi de  $813 \text{ g mol}^{-1}$ . A massa molar para o triacilglicerídeo ricinoleico puro seria de  $933,43 \text{ g mol}^{-1}$ .

#### 4.4.2. Quantificação do número de ligações duplas no óleo de mamona

A Equação 4 é empregada para determinar o número de ligações duplas presentes no óleo de mamona considerando todas as cadeias de triacilglicerídeo ricinoleico presentes.

$$\text{Número de ligações duplas} = \frac{4(fA) - f\alpha}{2(f\alpha)}$$

[Eq. 4]

Onde:

$f\alpha$  = integral de área do sinal atribuído como  $\alpha$

$fA$  = integral de área do sinal atribuído como A

No óleo de mamona da Alfa Aesar o número de duplas ligações encontrado foi de 3,08 instaurações, enquanto que o valor encontrado para o óleo de mamona da Aldrich foi 3,1. Desta forma, pode se considerar que cada mol do óleo de mamona empregado contém aproximadamente 3,1 mols de instauração.

#### 4.4.3. Determinação da porcentagem de triacilglicerídeo ricinoleico no óleo de mamona (%<sub>óleo</sub>)

Para a determinação da porcentagem de triacilglicerídeo ricinoleico (%<sub>óleo</sub>) utilizou-se da proporcionalidade entre os hidrogênios da fração glicerol do triacilglicerídeo ricinoleico (2 H do sinal  $\alpha$ ) e os hidrogênios de cada carbono ligado a hidroxila (3 hidrogênios do sinal OH)<sup>63</sup>. Para isso o valor da integral do primeiro sinal de  $\alpha$  (4,30 ppm) foi calibrado para 66,67% e a porcentagem de triacilglicerídeo ricinoleico foi obtida diretamente pelo valor da integral do sinal OH (3,58-3,64 ppm). Os valores encontrados para os óleos de mamona das diferentes marcas foram de 92,05% (Alfa Aesar) e 87,11% (Aldrich).

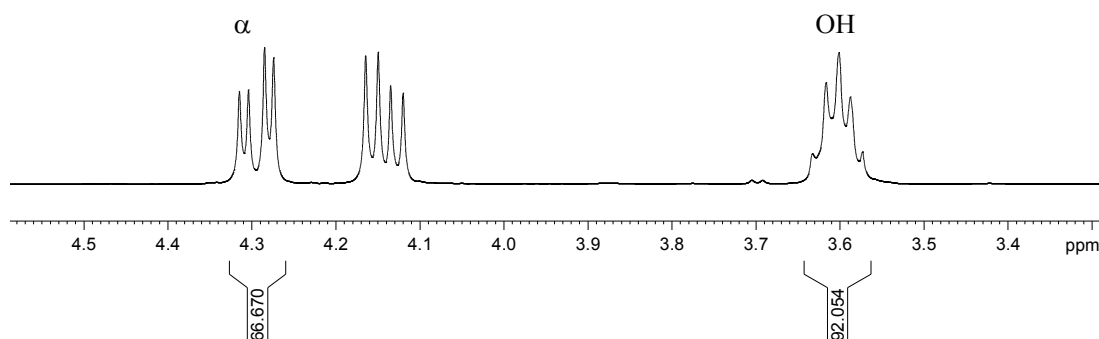


FIGURA 17- Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400,13 MHz) do óleo de mamona da marca Alfa Aesar em  $\text{CDCl}_3$ . Os valores encontrados pela integração de área dos sinais de interesse são apresentados abaixo do espectro.

#### 4.5. ENSAIOS DE EPOXIDAÇÃO DE ÓLEO DE MAMONA EMPREGANDO POLIOXOVANADATOS COMO PRÉ-CATALISADORES

##### 4.5.1. Ensaios para otimização dos parâmetros da epoxidação do óleo de mamona

As reações de epoxidação do óleo de mamona foram realizadas empregando  $[\text{Me}_4\text{N}][\text{V}_{15}\text{O}_{36}\text{Cl}]$  (**V<sub>15</sub>**, FIGURA 14) e os polioxovanadatos preparados neste trabalho, como pré-catalisadores, e hidroperóxido de *terc*-butila, como agente oxidante. As reações foram conduzidas em um tubo vedado com rosca contendo as quantidades desejadas de pré-catalisador, substrato, agente oxidante e água em 2,0 mL de tolueno, no tempo e temperatura pré-estabelecidos. Após o tempo de reação a reação, foi adicionado 50 mL de uma solução aquosa de bisulfito de sódio 3% (m/m) para consumir o TBHP. A purificação do epóxido foi feita por extração com a adição de 2

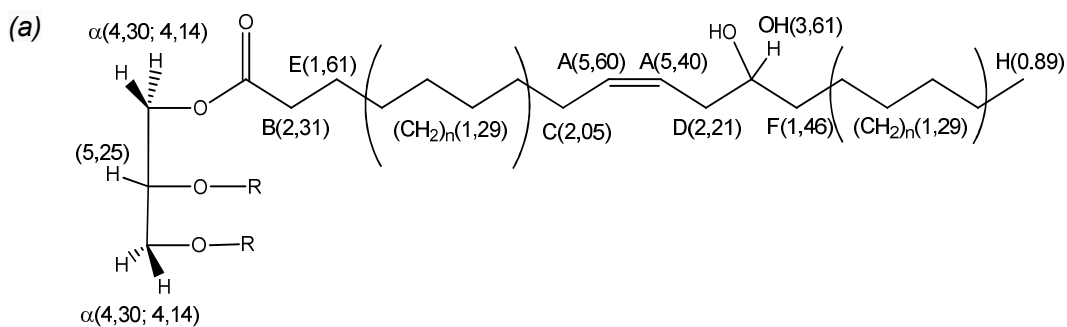


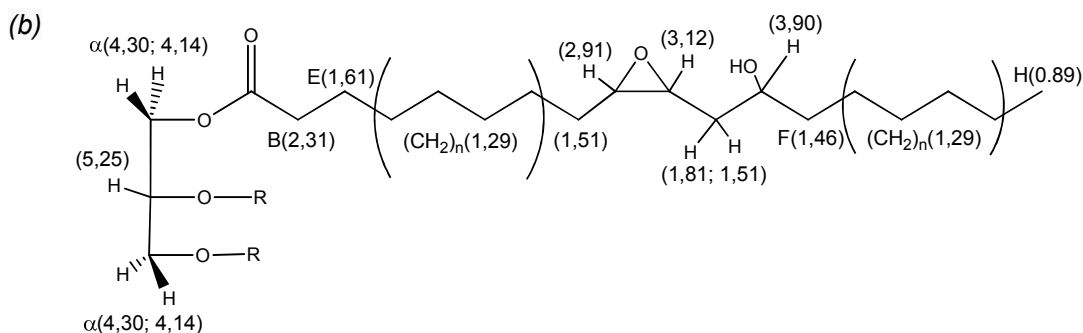
mL de tolueno na solução que foi adicionado  $\text{NaHSO}_3$  anteriormente. A fração orgânica foi coletada e seca com sulfato de sódio anidro e posteriormente, o solvente foi removido sobre alto vácuo. Os parâmetros avaliados foram à influência da variação da temperatura e do tempo de reação, da concentração de oxidante e da concentração de vanádio.

Todos os experimentos foram realizados no mínimo em duplicata e os valores foram expressos como a média e os erros foram apresentados como o desvio padrão dos valores.

#### 4.5.2. Determinação da porcentagem de conversão de epoxidação

Para demonstrar como foi feita a determinação da porcentagem de conversão do óleo de mamona para epóxido, são apresentados dois diagramas referenciando os deslocamentos químicos para os hidrogênios do óleo de mamona não epoxidado (ESQUEMA 4a)<sup>41</sup> e para o óleo de mamona epoxidado (ESQUEMA 4b) e estão compiladas na TABELA 5.





ESQUEMA 4- Representação estrutural de: (a) óleo de mamona não epoxidado, evidenciando a instauração do triacilglicerídeo ricinoleico e (b) óleo de mamona epoxidado, evidenciando a formação do epóxido do triacilglicerídeo ricinoleico. Para simplificação, apenas uma das cadeias do triacilglicerídeo ricinoleico é mostrada. Os valores numéricos entre parênteses correspondem aos deslocamentos químicos dos hidrogênios em diferentes ambientes químicos.

TABELA 5- ATRIBUIÇÃO DOS SINAIS OBSERVADOS NOS ESPECTROS DE RMN DE  $^1\text{H}$  PARA O ÓLEO DE MAMONA E PARA O ÓLEO EPÓXIDADO

| Hidrogênios                   | Deslocamento químico ( $\delta$ =ppm) |           |
|-------------------------------|---------------------------------------|-----------|
|                               | Olefina                               | Epóxido   |
| $\text{CH}_2\text{COO}$       | 4,14- 4,30                            | 4,14-4,30 |
| $\text{CH}_2\text{CH=CHCH}_2$ | 5,34-5,60                             | 2,91-3,12 |
| $\text{OCO-CH}_2\text{CH}_2$  | 2,31                                  | 2,31      |
| $\text{CH}_2\text{CH=CHCH}_2$ | 2,00-2,07                             | 1,51      |
| $\text{CH}_2\text{CH=CHCH}_2$ | 2,21                                  | 3,12      |
| $\text{OCO-CH}_2\text{CH}_2$  | 1,61                                  | 1,61      |
| $(\text{HO})\text{C-CH}_2$    | 1,46                                  | 1,46      |
| $(\text{CH}_2)_n$             | 1,29                                  | 1,29      |
| $\text{H}_3\text{C-(CH}_2)_n$ | 0,85-0,89                             | 0,85-0,89 |
| $(\text{OH})\text{CHCH}_2$    | 3,58-3,64                             | 3,90      |

Os sinais centrados em 4,30 ppm, referentes aos hidrogênios  $\alpha$ -glicerol, foram utilizados como referência interna, pois estes não mudam após a epoxidação (FIGURA 18). O sinal de interesse é aquele referente aos hidrogênios do anel oxirânico em 3,12 ppm que aparece com a formação do epóxido.

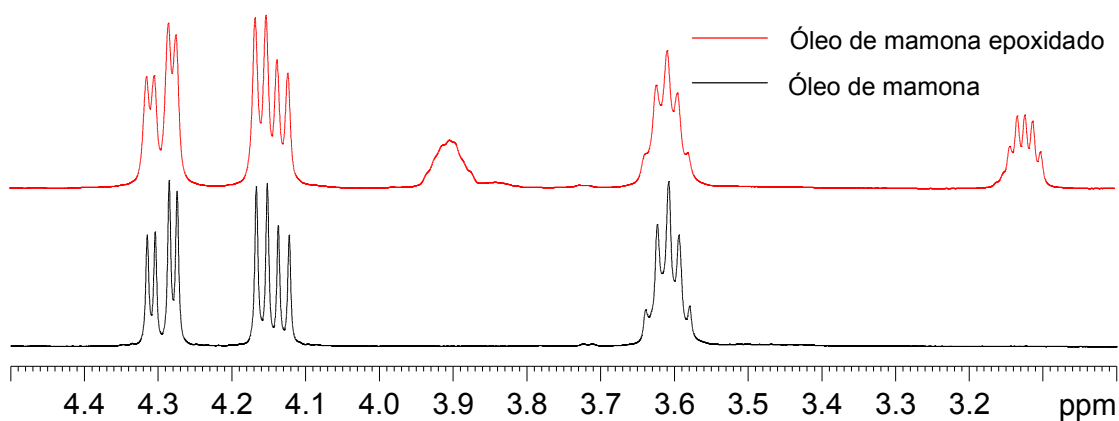


FIGURA 18- Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do óleo de mamona (linha preta) e do óleo epoxidado (linha vermelha), registrados à temperatura ambiente em  $\text{CDCl}_3$ , na frequência de 400,13 MHz. O sinal em 3,91 ppm é referente à formação do diol.

Os dois sinais integrados no espectro (FIGURA 19) referem-se a 2 H com  $\delta = 4,30$  ppm e de 3H com  $\delta = 3,12$  ppm (1 hidrogênio para cada cadeia do triacilglicerídeo). Quando o sinal em 4,30 ppm foi calibrado para valor de 2, o valor da integral de área do sinal em 3,12 ppm passou a ser diretamente proporcional à quantidade do epóxido formado <sup>61</sup>.

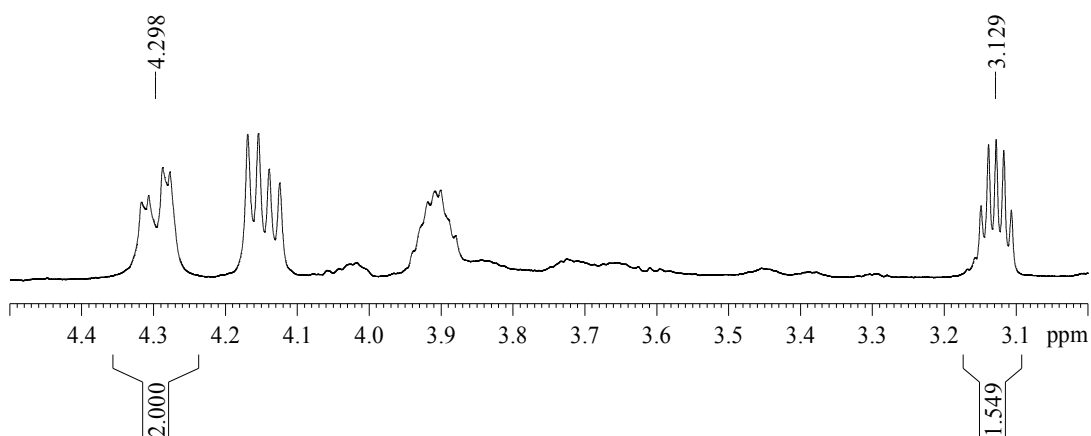


FIGURA 19- Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400,13 MHz) registrado em  $\text{CDCl}_3$ . Os valores encontrados pela integração de área dos sinais de interesse são apresentados abaixo do espectro.

A porcentagem de conversão do óleo de mamona a óleo epoxidado (%conversão) foi obtida usando a Equação 4.

$$\%_{\text{conversão}} = \frac{\int(\delta = 3,12)}{3 \cdot \%_{\text{óleo}}} \cdot 100$$

[Eq. 4]

Onde:

- $\int(\delta = 3,12)$  corresponde ao valor obtido a partir da integral de área do sinal em 3,12 ppm.
- %óleo = fração de triacilglicerídeo ricinoleico presente no óleo de mamona não epoxidado. (Este valor foi determinado na Seção 4.4.3.)

Em um exemplo, uma conversão de 100% seria obtida caso o valor da integral do sinal com deslocamento químico 3,12 ppm for igual 3 (Correspondendo aos 3 H do anel oxirânico em cada cadeia do triacilglicerídeo ricinoleico). Entretanto, para obter a porcentagem de conversão real é preciso corrigir o valor obtido considerando a porcentagem de triacilglicerídeo ricinoleico presente no óleo de mamona (%<sub>óleo</sub>), que foi determinado no tópico 4.4.3.

#### 4.5.2. Ensaios de reuso do pré-catalisador **V<sub>15</sub>**

Foram realizados dois ensaios de reuso com o pré-catalisador  $[\text{Me}_4\text{N}]_6[\text{V}_{15}\text{O}_{36}\text{Cl}]$  (**V<sub>15</sub>**). Os demais compostos testados (Ver Seção 5.6.3.) não foram avaliados em seu potencial reuso. No primeiro ensaio foi utilizado 100 mg de **V<sub>15</sub>** e a quantidade de todos os reagentes foi aumentada proporcionalmente para 1:100:100 pré-catalisador : substrato : oxidante. A reação foi conduzida em um balão de fundo redondo de 250 mL em banho de óleo a 70 °C por 22 h. Após o tempo de reação a suspensão foi filtrada obtendo 22 mg de um sólido verde que foi lavado com  $\text{CHCl}_3$  e secado sob vácuo (**V<sub>15</sub>-reuso1**). O filtrado foi tratado com 50 mL de uma solução aquosa de  $\text{NaHSO}_3$  3% (m/m) e as duas fases foram separadas com o auxílio de um funil de separação. A fração aquosa foi descartada e a fração orgânica foi seca sob vácuo. Após completa evaporação do solvente residual, obteve-se um óleo levemente amarelado. Uma alíquota do óleo foi analisada por RMN de  $^1\text{H}$  quantitativo em  $\text{CDCl}_3$ .

O segundo ensaio de reuso foi conduzido em um tubo vedado com rosca, utilizando 10 mg do sólido **V<sub>15</sub>-reuso1**. A reação foi conduzida na proporção pré-

catalisador : substrato : oxidante de 1:100:100 a 70 °C por 22 h. Após o tempo de reação, a solução foi tratada de forma similar a descrita acima, no entanto, neste ensaio não foi recuperado nenhum sólido.

#### 4.5.3. Ensaio de epoxidação utilizando o capturador de radical 5,5-dimetil-pirrolina-N-óxido (DMPO)

##### 4.5.3.1. Preparo da solução de DMPO

Uma solução do capturador de radical de concentração  $0,345 \text{ mol L}^{-1}$  foi preparada solubilizando 1,0 g de DMPO ( $n = 8,62 \text{ mmol}$ ) em 5 mL de água deionizada. A seguir aproximadamente 50 mg de carvão ativo foi adicionado e a solução foi deixada em agitação magnética por 30 min para retirar possíveis impurezas. A seguir, a suspensão foi filtrada por uma membrana de filtração de acetato celulose  $45 \mu\text{m}$ . O volume do filtrado foi completado para 25 mL e a solução foi homogeneizada e guardada a  $-20 \text{ }^{\circ}\text{C}$  para uso posterior.

##### 4.5.3.2. Acompanhamento da reação de epoxidação por RPE usando um capturador de radical

Os experimentos com o DMPO foram conduzidos em dois sistemas distintos: (i)  $[\text{VO}(\text{acac})_2]/\text{álcool alílico /TBHP}$  e (ii)  $\text{V}_{15}/\text{óleo de mamona/TBHP}$ . Estes experimentos foram conduzidos nas mesmas condições de reação para permitir uma comparação adequada. Foi necessário introduzir ao tratamento de dados uma série de controles que foram preparados pela adição de  $100 \mu\text{L}$  da solução aquosa de DMPO as amostras listadas abaixo:

- $100 \mu\text{L}$  de tolueno
- $100 \mu\text{L}$  de uma suspensão do pré-catalisador  $\text{V}_{15}$  (4,2 mg, 34,5 nmol)

- 100  $\mu\text{L}$  de uma solução de  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$  em 1 mL de tolueno (19,4 mg, 7,35 nmol)
- 0,8  $\mu\text{L}$  de TBHP (3,45  $\mu\text{mol}$  para a reação com  $\text{V}_{15}$ ) e 1,75  $\mu\text{L}$  (7,35  $\mu\text{mol}$  para a reação com  $\text{VO}(\text{acac})_2$ )
- 100  $\mu\text{L}$  de uma solução de óleo de mamona em tolueno (10 mg, 3,45  $\mu\text{mol}$ )
- 0,5  $\mu\text{L}$  de uma solução de álcool alílico em 100  $\mu\text{L}$  tolueno (7,35  $\mu\text{mol}$ )

*Experimento com o sistema  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ /álcool alílico /TBHP* - Para este experimento foi utilizado 1  $\mu\text{L}$  de uma solução de  $\text{VO}(\text{acac})_2$  (19,4 mg, 7,35 nmol) em 1 mL de tolueno, 0,5  $\mu\text{L}$  de uma solução de álcool alílico em 100  $\mu\text{L}$  (1,47 mL, 7,35  $\mu\text{mol}$ ), TBHP (1,75  $\mu\text{L}$ , 7,35  $\mu\text{mol}$ ). Em seguida foi adicionado 100  $\mu\text{L}$  da solução aquosa de DMPO (34,5  $\mu\text{mol}$ ) e alíquotas foram coletadas e analisadas nos tempos zero, 5 min, 15 min, 30 min.

*Experimento com o sistema  $\text{V}_{15}$ /óleo de mamona/TBHP* - O experimento foi realizado com 1  $\mu\text{L}$  de uma suspensão do pré-catalisador  $\text{V}_{15}$  (4,2 mg, 34,5 nmol), óleo de mamona (10 mg, 3,45  $\mu\text{mol}$ ) em 100  $\mu\text{L}$  de tolueno, TBHP (0,8  $\mu\text{L}$ , 3,45  $\mu\text{mol}$ ). Em seguida foi adicionado 100  $\mu\text{L}$  da solução aquosa de DMPO (34,5  $\mu\text{mol}$ ) e alíquotas foram coletadas e analisadas nos tempos zero, 5 min, 15 min, 30 min, 1 h e 2 h.

As amostras foram inseridas em capilar de diâmetro selados e os espectros foram registrados no espectrômetro Eleksys E500. Os espectros foram normalizados por comparação com o sinal do marcador de óxido de magnésio dopado com cromo(III),  $\text{MgO}/\text{Cr}^{\text{III}}$ .

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. ESTABELECIMENTO DA METODOLOGIA DE SÍNTESE A SER ADOTADA

Nossos estudos para a obtenção dos POVs contendo um segundo metal foram iniciados pela reação direta entre  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , tmaCl, manitol e  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Esta reação gerou um sólido marrom alaranjado insolúvel em todos os solventes testados ( $\text{H}_2\text{O}$ , acetona, MeCN, etanol, propan-2-ol, DMSO,  $\text{CHCl}_3$  e piridina). O sólido foi analisado por RPE, IV e difratometria de raios X de pó, no entanto não foi possível chegar a uma identificação do produto.

O espectro de IV do sólido marrom alaranjado (não mostrado) apresentou bandas alargadas em 962, 921, 846 e 684  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas aos modos vibracionais  $\nu(\text{V}=\text{O})$  e  $\nu(\text{V}-\text{O}-\text{V})$ <sup>17</sup>, além de bandas em 3425 e 3344  $\text{cm}^{-1}$  referentes à  $\nu_s(\text{OH})$  e  $\nu_s(\text{NH})$ , sugerindo a obtenção de um produto de natureza complexa. O espectro de RPE no sólido pulverizado registrado a 77 K apresentou uma linha alargada com fator giromagnético (g) de 2,02. Valores de g maiores do que 2 são compatíveis com a presença de manganês(II)<sup>64</sup>, indicando neste caso, a natureza heterometálica do produto. A análise por DRX-pó revelou um padrão de difração que não foi compatível com nenhum difratograma da base de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) FIGURA 20.

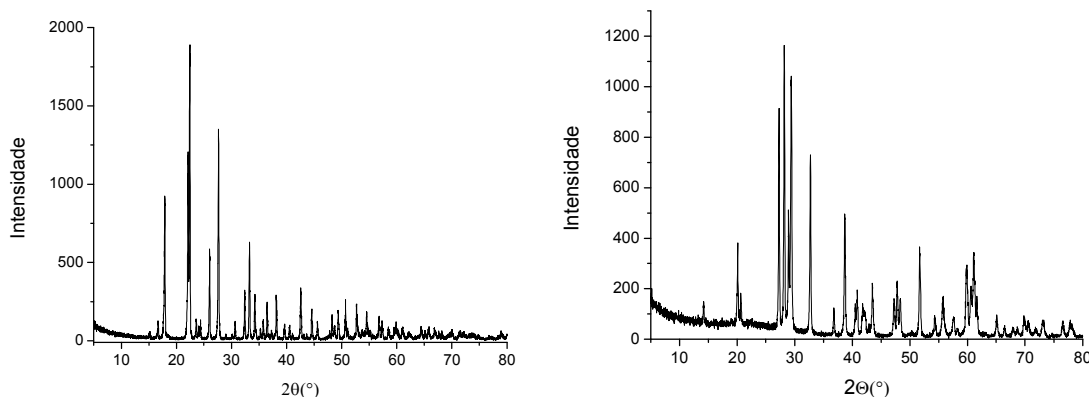
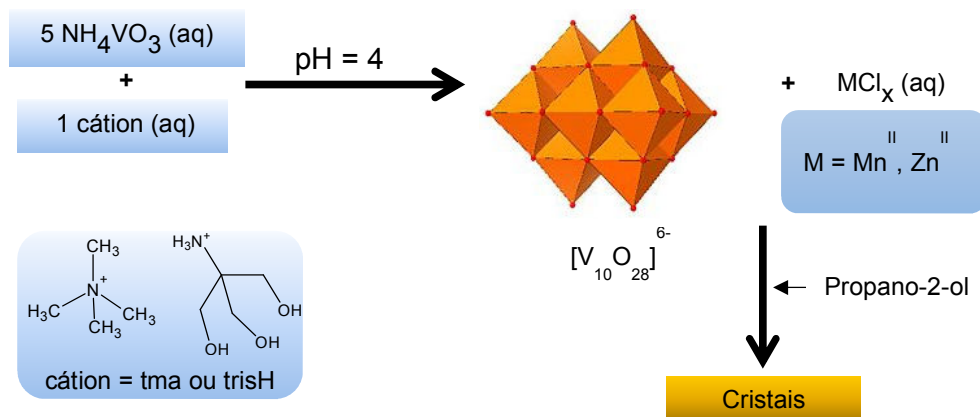


FIGURA 20- Difratogramas de pó registrados para o sólido marrom alaranjado (esquerda) e para o produto do tratamento térmico a 600 °C (direita).

Na tentativa de obter algum óxido caracterizável, foi realizado um tratamento térmico do sólido marrom alaranjado a 600 °C por 2 h. Após o tratamento térmico, determinou-se uma perda de massa de 13%, o que indica um baixo teor de voláteis e matéria orgânica. Novamente não foi possível identificar nenhuma fase no difratograma registrado, quando comparado com o banco de dados JCPDS. Provavelmente este produto também contém os dois metais, pois não houve a formação de  $V_2O_5$  ou alguma fase contendo somente óxidos de vanádio ou de manganês não conhecidos.

Considerando que a tentativa da reação direta resultou em um produto com grande dificuldade de caracterização, a estratégia sintética foi alterada para produzir primeiro o ânion decavanadato em solução, contendo ou não um cátion orgânico (tma ou tris), para depois adicionar o segundo metal de interesse. Na primeira etapa de síntese a solução aquosa do  $NH_4VO_3$  teve o pH ajustado para 4 formando imediatamente uma solução característica do decavanadato<sup>65</sup>. Na segunda etapa, a solução do decavanadato recebeu a adição de uma solução aquosa do sal do segundo metal e os produtos foram cristalizados pela adição de propano-2-ol como sobre camada. Uma simplificação da metodologia é apresentada no ESQUEMA 5.



ESQUEMA 5- Fluxograma de preparação dos decavanadatos com segundo metal V-M-cátion.

Cada um dos produtos das diferentes reações recebeu um código que se inicia com a letra V de vanadato, seguido pelo símbolo do segundo metal e por último do cátion orgânico empregado na síntese. Assim o produto da reação do decavanadato com o sal de manganês na presença de tma será denominado **V-Mn-tma** e o produto análogo da reação com zinco **V-Zn-tma**, todos em negrito.



## 5.2. CARATERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DAS REAÇÕES PARA PRODUZIR COMPOSTOS CONTENDO O DECAVANADATO COM MANGANÊS(II) OU ZINCO(II)

### 5.2.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os produtos V-Mn-tma, V-Mn-tris, V-Zn-tma e V-Zn-tris foram analisados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Os espectros registrados estão apresentados nas FIGURAS 21 e 22 e as atribuições tentativas são apresentadas na TABELA 6 <sup>23</sup>.

TABELA 6– ABSORÇÕES CARACTERÍSTICAS DOS PRODUTOS **V-Mn-tma**, **V-Mn-tris**, **V-Zn-tma** E **V-Zn-tris** NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO. VALORES EXPRESSOS EM  $\text{cm}^{-1}$

| V-Mn-tma                 | V-Mn-tris      | V-Zn-tma            | V-Zn-tris           | Atribuição tentativa <sup>17</sup>   |
|--------------------------|----------------|---------------------|---------------------|--|
| 966 e 933                | 960 e 941      | 983 e 958           | 983 e 958           | $\nu(\text{V}=\text{O})$   |
| 833, 746, 584, 459 e 412 | 842, 684 e 493 | 840, 810, 744 e 584 | 840, 810, 744 e 584 | $\nu_s(\text{V}-\text{O}-\text{V})$ e $\nu_{\text{ass}}(\text{V}-\text{O}-\text{V})$ |
| -                        | 3199           | 3180                | 3180                | $\nu_s(\text{N}-\text{H})$   |
| 1485                     | 1417           | 1419 e 1404         | 1419 e 1404         | $\delta(\text{NR}_4)$  |
| 3031                     | 2927 e 2856    | -                   | -                   | Vibração do esqueleto carbônico  |

$\nu_s$  e  $\nu_{\text{ass}}$  = estiramentos simétricos e antissimétricos,  $\delta$ = deformação angular no plano

Os espectros de todos os produtos são característicos de oxocompostos de vanádio, apresentando bandas específicas referentes ao  $\nu(\text{V}=\text{O})$  entre 1000 e 900  $\text{cm}^{-1}$ <sup>66</sup>. A presença dos estiramentos simétrico e antissimétrico  $\nu(\text{V}-\text{O}-\text{V})$ <sup>66</sup> dos grupos oxo em ponte são observadas na região abaixo de 850  $\text{cm}^{-1}$  e apontam para estruturas polinucleares. No entanto, esta técnica não possibilitou inferir sobre a presença de heterometais nos produtos porque as absorções esperadas para  $\nu(\text{Mn}-\text{O})$  e  $\nu(\text{Zn}-\text{O})$  ocorrem em energias menores que 400  $\text{cm}^{-1}$ <sup>67</sup>.

Os espectros de IV dos produtos da reação com manganês evidenciaram a incorporação dos cátions orgânicos (FIGURA 21). O espectro de **V-Mn-tma** apresenta uma banda de baixa intensidade em 3031  $\text{cm}^{-1}$  referentes ao  $\nu(\text{C}-\text{H})$  e uma banda estreita em 1485  $\text{cm}^{-1}$  atribuída à  $\delta(\text{NR}_4)$  do cátion tma <sup>66</sup>. No produto **V-Mn-tris** é evidenciada a presença do cátion  $\text{trisH}^+$  pelas bandas em 3199, 1417  $\text{cm}^{-1}$  referentes ao  $\nu_s(\text{N}-\text{H})$  e a  $\delta(\text{H}_3\text{NR}^+)$  e as bandas referentes ao estiramento carbônico em 2927 e 2856  $\text{cm}^{-1}$ <sup>66</sup>.

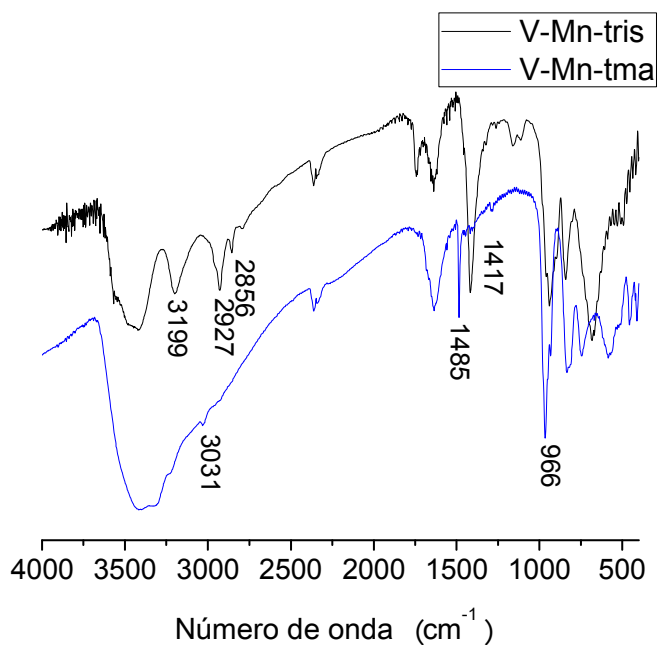


FIGURA 21- Espectros de absorção na região do infravermelho registrados para **V-Mn-tris** e **V-Mn-tma**. A figura ressalta apenas a região de interesse.

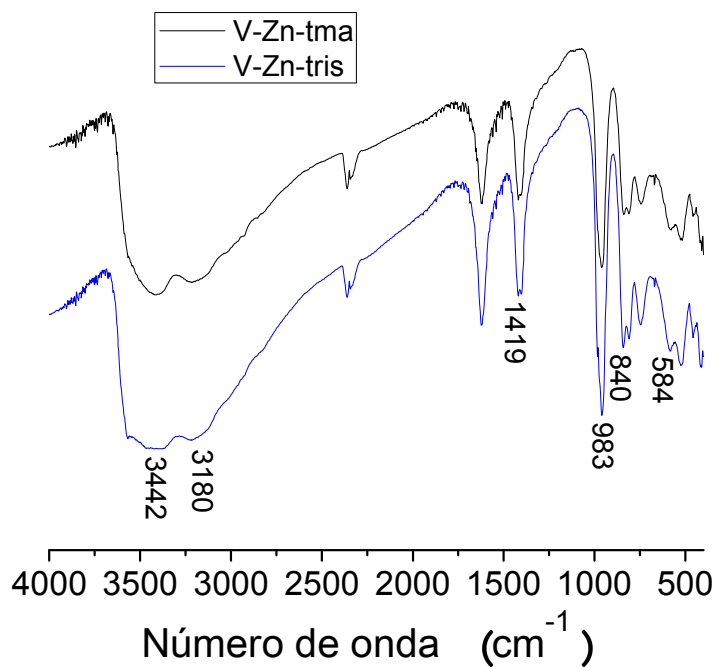


FIGURA 22- Espectros de absorção na região do infravermelho registrados para **V-Zn-TMA** e **V-Zn-tris**, destacando a região de interesse.

Os espectros de IV de **V-Zn-tris** e **V-Zn-tma** sugeriram que ambas as sínteses formaram o mesmo produto. A banda alargada presente em 3180  $\text{cm}^{-1}$  foi atribuída ao  $\nu_s(\text{N-H})$  e as bandas em 1419 e 1404  $\text{cm}^{-1}$  são características de  $\delta(\text{NH}_4)$ , indicando a

presença do cátion  $\text{NH}_4^{+17}$ , no entanto, estes produtos não apresentaram as bandas esperadas para os cátions orgânicos.

### 5.2.2. Difractometria de raios X de monocristal

As análises de difratometria de raios X de monocristal de **V-Mn-tma**, **V-Mn-tris**, **V-Zn-tma** e **V-Zn-tris** revelaram que as reações com manganês(II) seguiram por um caminho diferente das reações com zinco(II). As representações ORTEP das estruturas determinadas são apresentadas nas FIGURAS 23 e 24 e os parâmetros de coleta de dados estão listados na TABELA 7.

TABELA 7– INFORMAÇÕES SOBRE O REFINAMENTO DA ESTRUTURA DO POLIOXOVANA-DATO  $(\text{NH}_4)_2[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]_{12}[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**V-Zn-tris**),  $(\text{tma})_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}][\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**V-Mn-tma**) E  $(\text{tris})_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}][\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**V-Mn-tris**)

| Dados do cristal          | V-Zn-tris  | V-Mn-tma   | V-Mn-tris  |
|---------------------------|--|--|--|
| Formula molecular         | $\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_{44}\text{Zn}_2\text{V}_{10}$ | $\text{C}_8\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_{43}\text{Mn}_2\text{V}_{10}$ | $\text{C}_8\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_{46}\text{Mn}_2\text{V}_{10}$ |
| Massa Molecular           | 1412,48  | 1485,81  | 1527,76  |
| Sistema cristalino,       | Triclínico/P1  | Monoclínico, $I2/m$  | Monoclínico, $C2/c$  |
| grupo espacial            |  |  |  |
| Temperatura (K)           | 303  | 292  | 295  |
| a, (Å)                    | 8,8563(2)  | 13,2434(7)   | 19,3147(8)   |
| b, (Å)                    | 10,8891(3)   | 9,6402(5)  | 9,7733 (4)   |
| c (Å)                     | 11,1195(9)   | 17,7628(13)  | 22,7952 (10)   |
| $\alpha$ , (°)            | 64,8740(10)  |  |  |
| $\beta$ , (°)             | 74,9770(10)  | 98.626 (2)   | 96.392 (1)   |
| $\gamma$ , (°)            | 70,9610(10)  |  |  |
| V (Å <sup>3</sup> )       | 908,58(4)  | 2242.1 (2)   | 4276.3 (3)   |
| Z                         | 1  | 2  | 4  |
| Tipo de radiação          | Cu $K\alpha$   | Mo $K\alpha$   | Mo $K\alpha$   |
| $\mu$ (mm <sup>-1</sup> ) | 23,26  | 2,64   | 2,78   |

CCDC Number 1041494 (**V-Mn-tma**) e 1041495 (**V-Mn-tris**)

A determinação da célula unitária de **V-Zn-tma** e **V-Zn-tris** revelaram os mesmos parâmetros, suportando os dados de IV. A estrutura apresenta uma unidade aniônica  $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$  com todos os centros de vanádio(V) em ambiente octaédrico distorcido. O balanço de carga é feito por duas unidades  $\text{NH}_4^+$  e duas unidades do  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .

TABELA 8– PARÂMETROS GEOMÉTRICOS SELECIONADOS PARA V-Mn-tma E V-Mn-tris, V-Zn-tris

| Compostos               | V-Mn-tma                 |             | V-Mn-tris                  |             | V-Zn-tris  |            |
|-------------------------|--------------------------|-------------|----------------------------|-------------|------------|------------|
| Tipo de ligação         |                          |             | Comprimento de ligação (Å) |             |            |            |
| V=O                     | V4–O5                    | 1,6013 (15) | V3–O2                      | 1,609 (4)   | V3–O12     | 1,6111(12) |
|                         | V5–O12                   | 1,6030 (11) | V4–O9                      | 1,587 (5)   | V1–O1      | 1,5982(12) |
| V–O(μ-TM)               | V2–O4                    | 1,6350 (14) | V2–O1                      | 1,634 (4)   | -          | -          |
| V–(μ-O)                 | V2–O6                    | 1,7916 (10) | V2–O3                      | 1,812 (4)   | V1–O2      | 1,8421(12) |
|                         | V3–O11                   | 1,6917 (10) | V3–O7                      | 1,821 (4)   | V2–O2      | 1,8330(12) |
|                         | V4–O8                    | 1,8322 (10) | V4–O12                     | 2,061 (5)   | V3–O3      | 1,8335(12) |
|                         | V5–O10                   | 1,8264 (8)  | V6–O12                     | 1,694 (4)   | V4–O4      | 1,7043(11) |
| V–(μ <sub>3</sub> -O)   | V2–O7                    | 2,0314 (10) | V2–O5                      | 2,031 (4)   | V3–O9      | 2,0041(11) |
|                         | V3–O7                    | 1,9205 (9)  | V3–O5                      | 1,992 (4)   | V(5)–O(9)  | 2,0101(11) |
|                         | V4–O7                    | 1,9959 (10) | V6–O5                      | 1,928 (4)   | V(4)–O(9)  | 1,9419(11) |
| V–(μ <sub>6</sub> -O)   | V2–O9                    | 2,1964 (12) | V2–O13                     | 2,221 (4)   | V1–O14     | 2,3397(11) |
|                         | V3–O9                    | 2,1041 (9)  | V3–O13 <sup>i</sup>        | 2,267 (4)   | V3–O14     | 2,2423(10) |
|                         | V4–O9 <sup>iii</sup>     | 2,2840 (12) | V4–O13                     | 2,316 (4)   | V5–O14     | 2,2272(10) |
|                         | V5–O9                    | 2,3326 (10) | V6–O13                     | 2,097 (4)   | V(4)–O(14) | 2,1125(11) |
| Tipo de ângulo          |                          |             | Ângulo de ligação (°)      |             |            |            |
| O=V–(μ <sub>6</sub> -O) | O12–V5–O9                | 173,12 (5)  | O9–V4–O13                  | 173,7 (2)   | O1–V1–O14  | 175,99(6)  |
|                         | O5–V4–O9 <sup>iii</sup>  | 175,24 (8)  | O2–V3–O13 <sup>i</sup>     | 174,03 (19) | O12–V3–O14 | 173,93(5)  |
| V–(μ <sub>6</sub> -O)–V | V3 <sup>iii</sup> –O9–V5 | 169,81 (5)  | V7–O13–V4                  | 170,1 (2)   | V4–O4–V1   | 170,87(5)  |
|                         | V2–O9–V4 <sup>iii</sup>  | 168,68 (7)  | V2–O13–V3 <sup>i</sup>     | 168,98 (19) | V5–O14–V3  | 170,05(5)  |

---

continua

|                   |           |            |           |             |                | conclusão |
|-------------------|-----------|------------|-----------|-------------|----------------|-----------|
| V-( $\mu_3$ -O)-V | V4-O7-V2  | 100,60 (4) | V3-O5-V2  | 100,27 (18) | V3-O9-V5       | 99,16(5)  |
|                   | V3-O7-V2  | 106,33 (4) | V6-O5-V2  | 106,83 (18) | V4-O9-V3       | 107,49(5) |
| V-( $\mu$ -O)-V   | V3-O11-V5 | 110,76 (5) | V2-O3-V4  | 113,8 (2)   | V(2)-O(2)-V(1) | 113,62(6) |
|                   |           |            | V6-O12-V4 | 109,8 (2)   | V(3)-O(3)-V(1) | 114,65(6) |

O produto  $(\text{NH}_4)_2[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  foi relatado anteriormente por Udomvech, A. et al. através de uma rota sintética distinta que faz a adição lenta de uma solução aquosa de  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  em um solução aquosa de  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>68</sup>. A estrutura descrita neste trabalho possui distâncias e ângulos de ligação coerentes com a estrutura relatada na literatura (TABELA 9 comparativa entre os POVs).

As análises de DRX de monocristal dos produtos **V-Mn-tma** e **V-Mn-tris** revelaram que estes possuem a mesma unidade aniônica  $\{\text{V}_{10}\text{O}_{28}[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5]_2\}^{2-}$ , em que cada um dos complexos de manganês(II) pentaquo está ligado ao decavanadato por um grupo oxo em ponte (V- $\mu$ -O-Mn) em posições equivalentes na estrutura do decavanadato. A análise aponta ainda a presença de dois cátions por unidade  $\{\text{V}_{10}\text{O}_{28}[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5]_2\}^{2-}$  (FIGURA 24).

TABELA 9-PARÂMETROS GEOMÉTRICOS SELECIONADOS PARA (tma)<sub>2</sub>{V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>[Mn(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]<sub>2</sub>}·5H<sub>2</sub>O (**V-Mn-tma**) E (trisH)<sub>2</sub>{V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>[Mn(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]<sub>2</sub>}·2H<sub>2</sub>O (**V-Mn-tris**), V-Mn-Hampy e V-Zn-[Zn(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]

|  | V-Mn-tma                    | V-Mn-tris | V-Zn-tris | V-Mn-Hampy <sup>25</sup> | V-Zn-[Zn(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>23</sup> |
|--|-----------------------------|-----------|-----------|--------------------------|---|
| Tipo de ligação                              | Comprimentos de ligação (Å) |           |           |                          |   |
| V=O  | 1,601                       | 1,608     | 1,610     | 1,596                    | 1,609   |
| V-( $\mu$ -O( <sub>TM</sub> ))               | 1,635                       | 1,633     | -         | 1,635                    | 1,628   |
| TM-(O( <sub>TM</sub> ))                      | 2,141                       | 2,170     | -         | 2,163                    | 2,137   |
| V-( $\mu$ -O)                                | 1,792                       | 1,792     | 1,837     | 1,799                    | 1,817   |
| V-( $\mu_3$ -O)                              | 2,031                       | 2,031     | 2,011     | 2,024                    | 2,015   |
| V-( $\mu_6$ -O)                              | 2,198                       | 2,121     | 2,227     | 2,229                    | 2,223   |
| Tipo de ângulos                              | Ângulos (°)                 |           |           |                          |   |
| V-( $\mu_6$ -O)-V                            | 168,88                      | 168,98    | 170,06    | 168,77                   | 167,74  |
| ( $\mu_6$ -O)-V-( $\mu$ -O( <sub>TM</sub> )) | 172,10                      | 172,67    | -         | 173,50                   | 175,07  |
| TM-( $\mu$ -O( <sub>TM</sub> ))-V            | 179,96                      | 176,29    | -         | 177,41                   | 175,56  |

TM = metal de transição

O polioxovanadato  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{V}_{10}\text{O}_{28}[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5]_2]^{23}$ , abreviado como (V-Zn-[Zn(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]), apresenta a unidade aniônica isoestrutural aos dos compostos **V-Mn-tris** e **V-Mn-tma**. Não foi observada nenhuma mudança significativa nos ângulos e distância de ligação entre os POVs com diferentes metais (TABELA 9). As distâncias e ângulos de ligação dos heteropoliânions em **V-Mn-tma** e **V-Mn-tris** estão coerentes com as relatadas para  $(\text{Hampy})_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5\}_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ <sup>25</sup>, onde ampy = 2-picolilamina (TABELA 9). O  $(\text{Hampy})_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5\}_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  cristaliza em um sistema cristalino triclinico com grupo espacial P-1, o que indica que o cátion exerce um papel importante no arranjo cristalino (ver discussão abaixo).

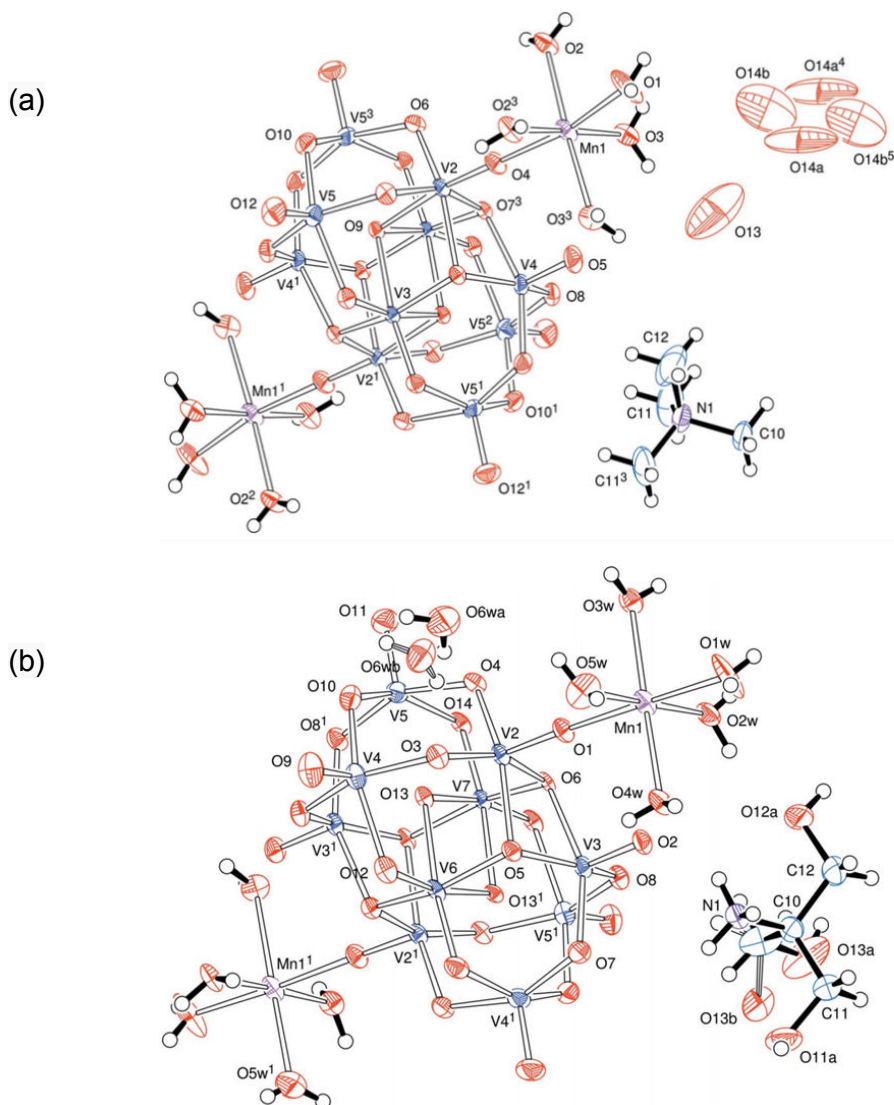


FIGURA 24-Diagrama ORTEP para (a)  $(\text{tma})_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5]_2]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (**V-Mn-tma**) e (b)  $(\text{trisH})_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5]_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**V-Mn-tris**)<sup>66</sup>.

O comprimento da ligação entre o vanádio e o oxigênio coordenado ao manganês  $V-(\mu-O(Mn))$  é aproximadamente 0,03 Å maior do que se observa para uma ligação  $V=O$  usual. Isto indica que a ligação  $V-(\mu-O(Mn))$  ainda mantém o seu caráter  $\pi$  após a coordenação ao centro de  $Mn^{II}$ . Essa proposta está de acordo com a descrição dos orbitais moleculares para POM geradas a partir de cálculos teóricos (FIGURA 25)<sup>69</sup>.

Segundo o modelo de orbitais moleculares descrito para vanadatos com estrutura de Lindqvist,  $[M_6O_{19}]^{n-}$ <sup>70</sup>, a formação da ligação  $V-\mu-O-Mn$  pode ser descrita utilizando os orbitais moleculares ocupados de mais alta energia (HOMO) HOMO-1, HOMO-3 e HOMO-4 do POM (FIGURA 25)<sup>70</sup>. Estes orbitais apresentam uma densidade eletrônica apreciável nos oxigênios terminais, o que lhes confere um caráter não ligante. Assim, a ligação do oxigênio do grupo vanadila terminal com um segundo metal de transição não é afetada drasticamente.

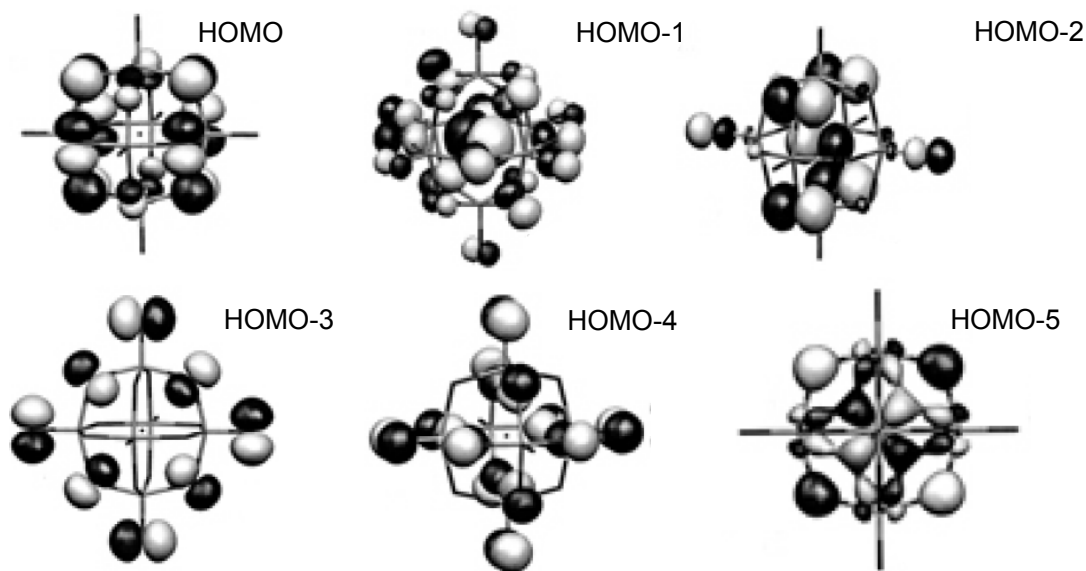


FIGURA 25-Contorno dos orbitais moleculares de maior energia do POM de estrutura de Lindqvist  $[M_6O_{19}]^{n-}$ . Os cálculos foram realizados utilizando a teoria do funcional de densidade com o funcional PW-91 pelo programa ADF.

FONTE: Reproduzido de Li (2002)<sup>70</sup>.

Cálculos similares aos apresentados no parágrafo anterior, para o ânion decavanadato, ainda não foram realizados, porém este polioxoânion pode ser visto como um sendo um dímero de Lindqvist, condensado por uma aresta de cada unidade.

Desta forma, em uma primeira aproximação, os orbitais moleculares podem ser similares ao das estruturas  $[M_6O_{19}]^{n-}$ .

As interações supramoleculares para os polioxovanadatos contendo manganês(II) são compostas por ligação de hidrogênio entre ligantes aquo e um decavanadato vizinho, conectando dois vanadatos em uma rede cristalina bidimensional. No entanto, as conexões envolvendo o polioxoânion e seus respectivos cátions são distintas. No **V-Mn-tma** a distância entre os planos formados pelos ânions  $\{V_{10}O_{28}[Mn(H_2O)_5]_2\}^{2-}$  é de 4,3 Å, os quais são interligados pelas águas de hidratação (FIGURA 26). Já no **V-Mn-tris**, as ligações de hidrogênio ocorrem tanto pelas águas de hidratação quanto pelas aminas protonadas e hidroxilas do cátion orgânico  $trisH^+$ , diminuindo a distância entre os planos para 3,7 Å (FIGURA 27).

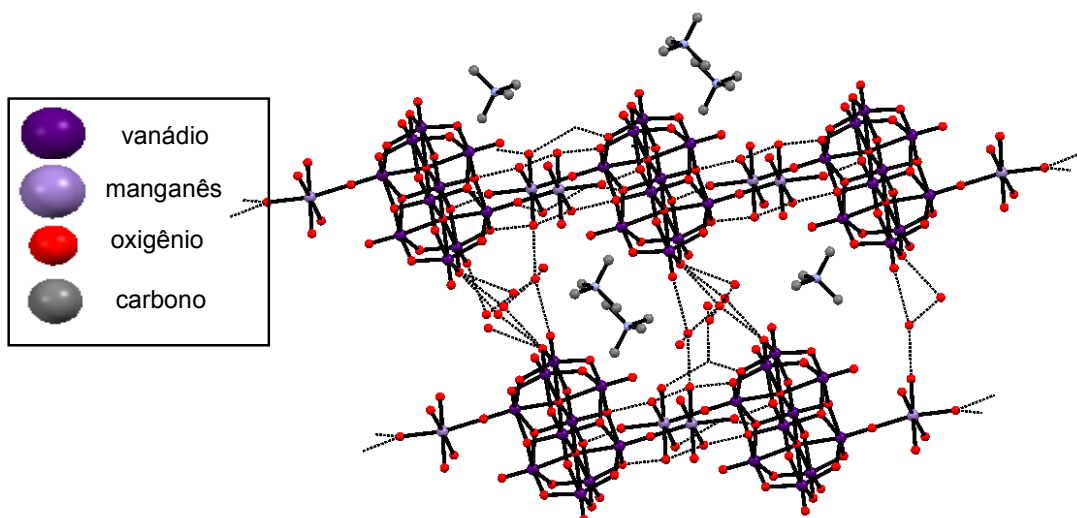


FIGURA 26- Estrutura evidenciando as interações entre as lamelas de POV pelas águas de hidratação no empacotamento na estrutura cristalina de  $(tma)_2[V_{10}O_{28}[Mn(H_2O)_5]_2] \cdot 5H_2O$  (**V-Mn-tma**).

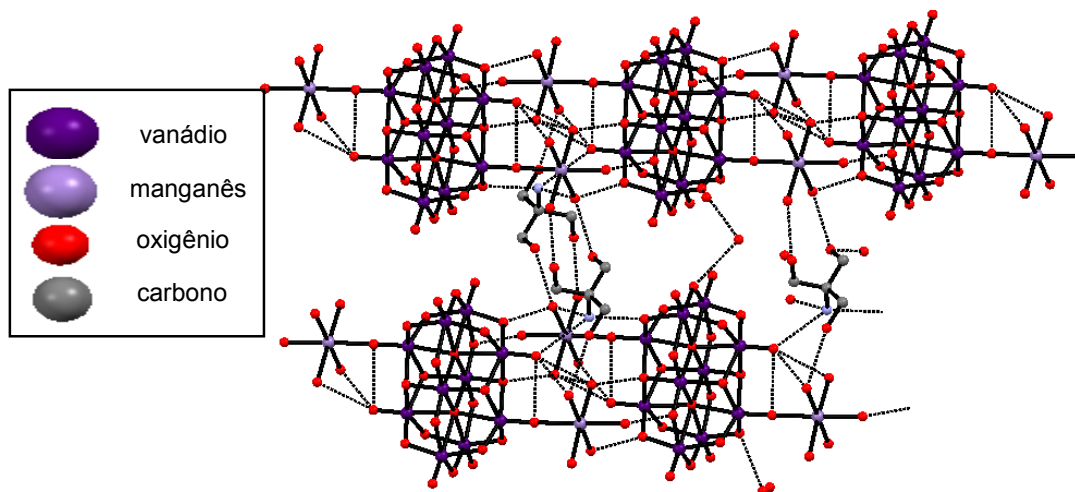
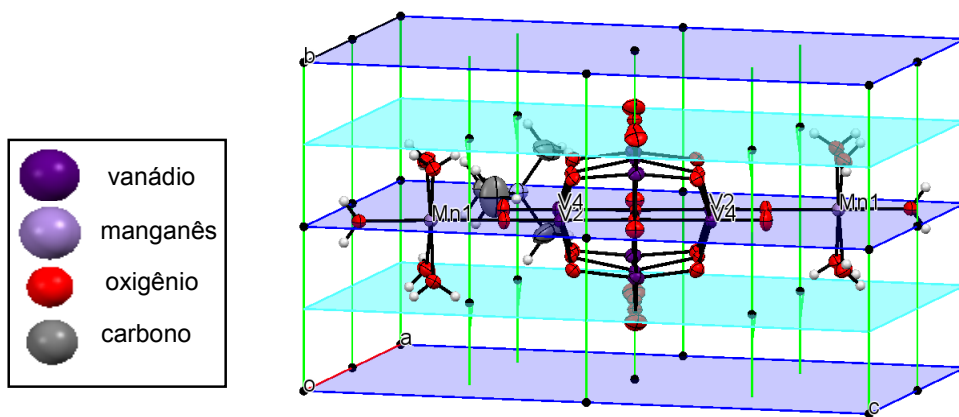


FIGURA 27-Estrutura evidenciando as interações entre as lamelas do POV pelos cátions  $trisH^+$  no empacotamento na estrutura cristalina de  $(trisH)_2[V_{10}O_{28}[Mn(H_2O)_5]_2] \cdot 2H_2O$  (**V-Mn-tris**).

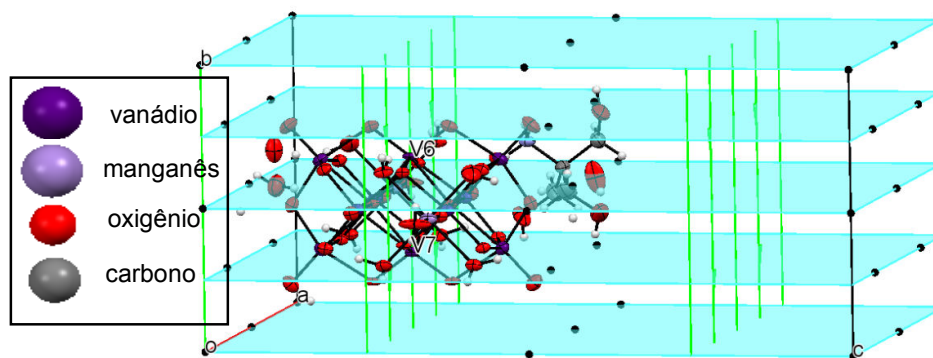


A troca do cátion orgânico levou a uma redução no número de águas de hidratação na estrutura com  $\text{trisH}^+$  e a uma variação do grupo espacial (TABELA 7). No **V-Mn-tma**, o ânion está no plano de reflexão que intercepta os átomos Mn1, V2 e V4, e é perpendicular a um eixo de rotação de ordem 2 que contém os átomos V3 (FIGURA 28). Já para o **V-Mn-tris** não há o plano de reflexão e os elementos de simetria na estrutura são: eixo de rotação de ordem 2 que contém os átomos V6 e V7, centro de inversão e glides ao longo do eixo c, que desloca a posição em  $\pm\frac{1}{2}$  de a (FIGURA 29).



Onde: Centro de inversão = pontos pretos  
Eixo de rotação de segunda ordem = linha verde  
Planos de reflexão = planos azuis  
Glides apresentados em ciano

FIGURA 28- Diagrama da estrutura do ânion  $\{\text{V}_{10}\text{O}_{28}[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5]_2\}^{2-}$  em **V-Mn-tma** demonstrando os elementos de simetria.



Onde: Centro de inversão = pontos pretos  
Eixo de rotação de segunda ordem = linha verde  
Glides = apresentados em ciano

FIGURA 29- Estrutura do ânion  $\{\text{V}_{10}\text{O}_{28}[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5]_2\}^{2-}$  em **V-Mn-tris** demonstrando os elementos de simetria.

### 5.2.3. Dosagem de vanádio

Os resultados dos teores de vanádio<sup>59</sup> para as amostras **V-Mn-tma** e **V-Mn-tris** estão coerentes com as estruturas determinadas por difratometria de raios X de monocristal (TABELA 10).

TABELA 10– RESULTADOS DA DOSAGEM DE VANÁDIO DOS PRODUTOS **V-Mn-tma**, **V-Mn-tris**, **V-Zn-tma** E **V-Zn-tris** E CÁLCULO DO RENDIMENTO DA REAÇÃO

| Produtos   | Teores em % (m/m) |        | Rendimento de reação |
|--|-------------------|--------|----------------------|
|  | Calculado         | Obtido |                      |
| $(C_4H_{12}N)_2 \cdot [Mn_2V_{10}O_{28}(H_2O)_{10}] \cdot 5H_2O$ ( <b>V-Mn-tma</b> ) | 34                | 35     | 73                   |
| $(C_4H_{12}NO_3)_2 [Mn_2V_{10}O_{28}(H_2O)_{10}] \cdot 2H_2O$ ( <b>V-Mn-tris</b> )   | 33                | 35     | 25                   |
| $(NH_4)_2 [Zn(OH_2)_6]_2 [V_{10}O_{28}] \cdot 4H_2O$ ( <b>V-Zn-tma</b> )             | 34                | 33     | 8                    |
| $(NH_4)_2 [Zn(OH_2)_6]_2 [V_{10}O_{28}] \cdot 4H_2O$ ( <b>V-Zn-tris</b> )            | 34                | 34     | 48                   |

### 5.3. CARACTERIZAÇÃO EM SOLUÇÃO DOS PRODUTOS DAS REAÇÕES PARA PRODUZIR COMPOSTOS CONTENDO O DECAVANADATO COM MANGANÊS(II) OU ZINCO(II)

#### 5.3.1. Ressonância Magnética Nuclear (RMN de <sup>51</sup>V)

Para investigar a estabilidade dos polioxoânions e a natureza das espécies de vanádio em solução, os produtos **V-Zn-tris**, **V-Mn-tma** e **V-Mn-tris** foram analisados por RMN de <sup>51</sup>V. A solução de **V-Zn-tris** 0,1 mmol L<sup>-1</sup> em H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O (pH 6) gerou um espectro contendo os 3 sinais esperados para o ânion decavanadato monoprotonado,  $[HV_{10}O_{28}]^{5-71}$ . Os sinais com deslocamento químico ( $\delta$ ) em -424, -501 e -516 ppm são referentes aos dois vanádios centrais (**V<sub>a</sub>**), aos quatro vanádios apicais (**V<sub>b</sub>**) e aos quatro vanádios equatoriais (**V<sub>c</sub>**) (FIGURA 30)<sup>71</sup>. O padrão espectral evidencia que a espécie decavanadato sofre uma ruptura parcial formando os polioxovanadatos de menor nuclearidade  $H_2VO_4^-$ ,  $H_2V_2O_7^{2-}$  e  $V_4O_{12}^{4-}$  com deslocamentos químicos em -560, -573 ppm -578 ppm, respectivamente. Cada uma destas espécies apresenta um único simpleto por possuírem centros de vanádio(V) equivalentes<sup>71</sup>.

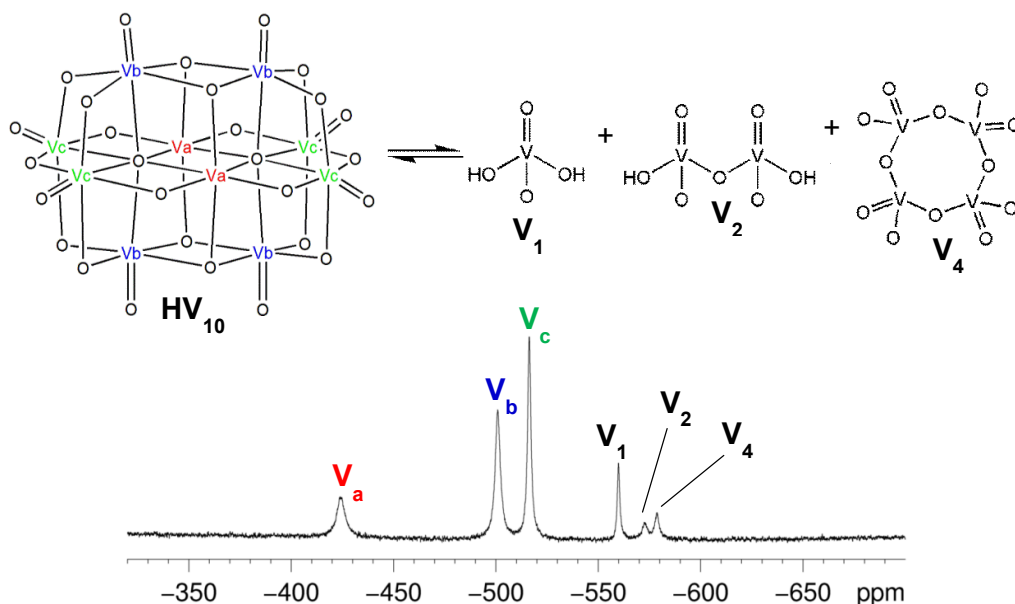


FIGURA 30-Espectro de RMN de  $^{51}\text{V}$  (105,25 MHz) em  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$  de **V-Zn-tris** ( $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ ) em pH 6 e equilíbrio proposto entre o  $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ ,  $\text{H}_2\text{VO}_4^-$ , " $\text{V}_1$ ";  $\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_7^{2-}$ , " $\text{V}_2$ " e  $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ , " $\text{V}_4$ ".

A composição observada no equilíbrio está de acordo com o relatado para soluções de decavanadato em meio neutro ou ligeiramente ácido e com o relatado para soluções de orto- ou metavanadatos nas mesmas condições de acidez do meio (pH) e de concentração de vanádio em solução<sup>71</sup>.

Os espectros de RMN de  $^{51}\text{V}$  registrados para **V-Mn-tma** e **V-Mn-tris** em solução de  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ ,  $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$  e pH 6, foram similares para ambos os POVs e são significativamente diferentes dos espectros de **V-Zn-tris** e **V-Zn-tma**. A FIGURA 31 apresenta o espectro registrado para **V-Mn-tris**. O espectro apresenta quatro sinais associados à espécie  $\{\text{V}_{10}\text{O}_{28}[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5]_2\}^{2-}$ , três deles característicos do decavanadato monoprotonado em  $\delta = -423$  ( $\text{V}_a$ ),  $-500$  ( $\text{V}_b$ ) e  $-516$  ( $\text{V}_c$ ) ppm e um sinal alargado em  $-557$  ppm que pode ser atribuído ao centro de vanádio ligado ao complexo de manganês(II) ( $\text{V}_d$ ). O alargamento do sinal  $\text{V}_d$  é causado pela presença de íons paramagnéticos, o que diminui o tempo de relaxação longitudinal levando a perda de parte do sinal na linha de base.

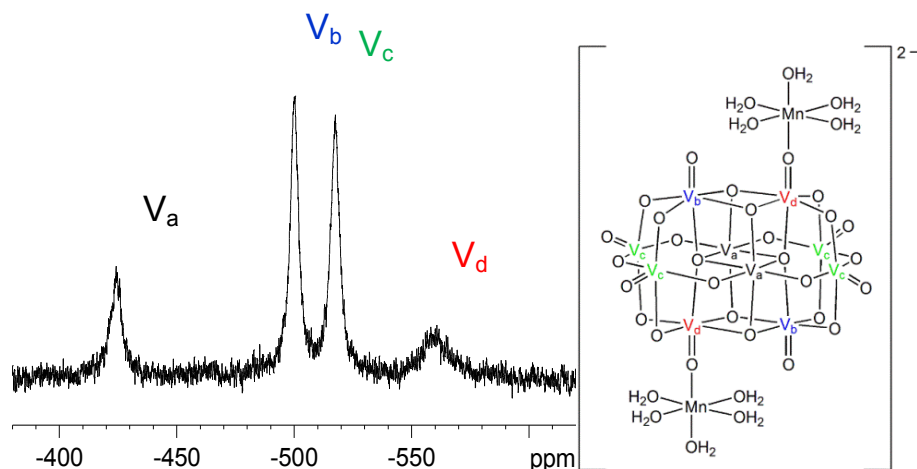


FIGURA 31- Espectro de  $^{51}\text{V}$  RMN (105,25 MHz) em  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$  de V-Mn-tris em  $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ .

A manutenção do POV contendo manganês(II) pode estar relacionada ao mecanismo de dissociação do decavanadato proposto por Murmann e Giese<sup>72</sup> em que 4 centros de vanádio do mesmo lado do POV (dois axiais e dois equatoriais) quebram a ligação V–O–V formando a espécie  $\text{V}_6\text{O}_{18}\text{--O--V}_4\text{O}_{12}^{10-}$ , que pode tanto restaurar o decavanadato quanto gerar espécies de menor nuclearidade (FIGURA 32).

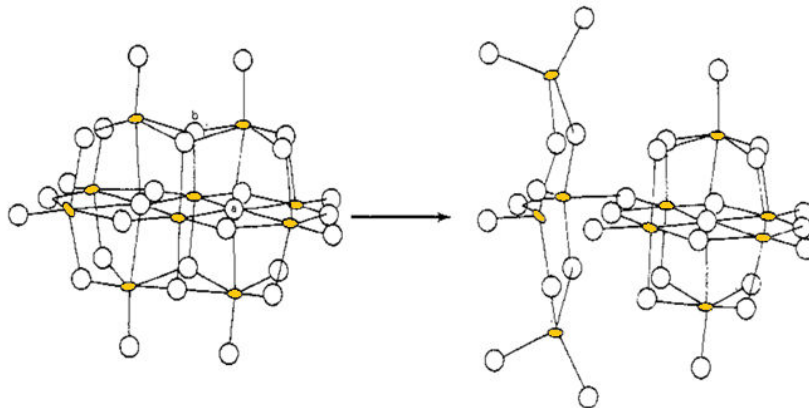


FIGURA 32- Proposta para a dissociação do ânion decavanadato, evidenciando a formação de um tetravanadato e de um hexavanadato de Lindqvist.

FONTE: Adaptado de Murmann e Giese (1978)<sup>72</sup>.

Tendo em vista o mecanismo de dissociação do decavanadato, a ligação formada entre manganês e o grupo oxo da posição axial indica uma estabilização adicional frente ao isopoliânion. Essa estabilização adicional pode estar impedindo a desagregação do  $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5\}_2]^{2-}$  em vanadatos de menor nuclearidade contendo 4 e 6 centros metálicos.

### 5.3.2. Ressonância Paramagnética Eletrônica

Os espectros de RPE (77 K) registrados para **V-Mn-tma** e **V-Mn-tris** em solução aquosa  $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$  apresentaram um padrão espectral muito semelhante, compreendendo uma única linha alargada centrada em um fator giromagnético ( $g$ ) igual a 2,01 e 2,03 e com uma variação de pico a pico ( $\Delta_{pp}$ ) de 558 e 637 G, respectivamente (FIGURA 33 e 34). A presença do manganês(II) foi confirmada pelos valores próximos do fator  $g$  igual a 2,00<sup>73</sup>.

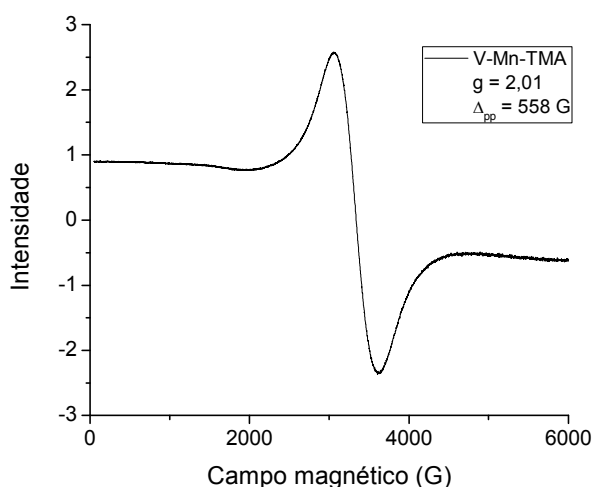


FIGURA 33- Espectro de RPE em solução aquosa de **V-Mn-tma** ( $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ ) a 77K.

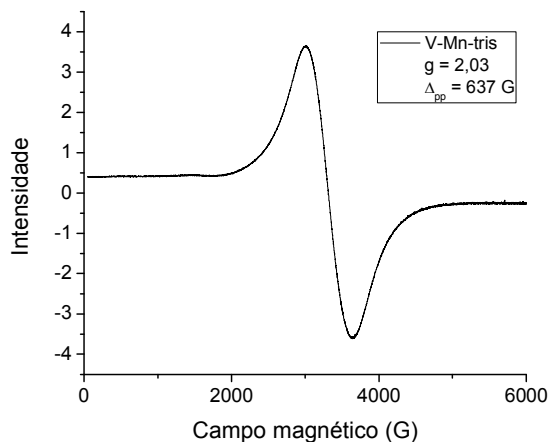


FIGURA 34- Espectro de RPE em solução aquosa de **V-Mn-tris** ( $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ ) a 77K.

Os espectros em solução congelada de **V-Mn-tma** e **V-Mn-tris** são diferentes do espectro de 6 linhas esperado para a espécie mononuclear  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}(\text{aq})$ ,  $d^5$ ,  $I = 5/2$ , por causa do acoplamento hiperfino do núcleo de manganês com os elétrons

desemparelhados<sup>64</sup>. Nos POVs descritos, a interação hiperfina do íon de  $\text{Mn}^{2+}$  não foi observada devido a existência de uma interação dipolar entre os centros de manganês(II). Este efeito foi anteriormente relatado para sistemas híbridos de vanadato/manganês(II) contendo ligantes orgânicos<sup>74</sup>.

As análises de RPE sugerem que o cátion complexo  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  presente em **V-Mn-TMA** e **V-Mn-tris** permanece ligado ao vanádio através da ponte oxo, mesmo quando em solução. Este resultado indica que, mesmo que o ânion  $\{\text{V}_{10}\text{O}_{28}[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5]_2\}^{2-}$  sofra alguma desagregação em solução, pelo menos uma das espécies formadas seria heterometálica.

### 5.3.3. Estudo da estabilidade do ânion $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5\}_2]^{2-}$ em solução aquosa

Os ensaios de estabilidade foram realizados para ambos os compostos **V-Mn-tma** e **V-Mn-tris** e nas discussões abaixo foram mostrados os espectros somente para o **V-Mn-tris**, em razão dos resultados serem muito semelhantes.

#### 5.3.3.1. Variação da temperatura

Para verificar a robustez da unidade  $\{\text{V}_{10}\text{O}_{28}[\text{Mn}(\text{OH}_2)_5]_2\}^{2-}$  foram analisadas a influência da temperatura, concentração e pH do meio. O aumento gradual da temperatura de 25 até 75 °C não mostrou alterações significativas no perfil dos espectros, indicando a manutenção da estrutura heterometálica (FIGURA 35).

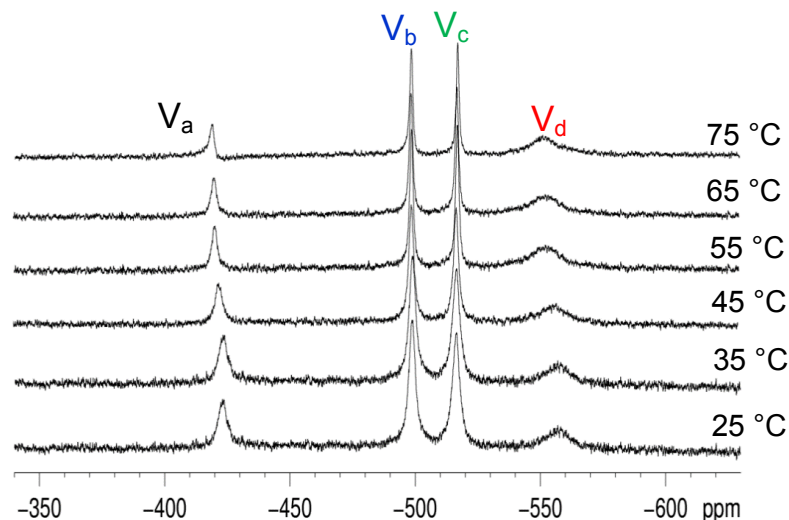


FIGURA 35- Espectro de RMN de  $^{51}\text{V}$  (105,25 MHz) em  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$  de **V-Mn-tris** ( $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ ) variando a temperatura de  $25^\circ\text{C}$  até  $75^\circ\text{C}$ .

#### 5.3.3.2. Variação da concentração

A variação de concentração afeta diretamente o sinal do **V<sub>d</sub>** através da mudança da quantidade de íons paramagnéticos em solução, em que na menor concentração avaliada,  $0,01 \text{ mmol L}^{-1}$ , é observado o estreitamento do sinal. Em concentrações maiores, a interação dos elétrons desemparelhados com o momento magnético de spin nuclear do **V<sub>d</sub>** aumenta, causando a diminuição do tempo de relaxação longitudinal ( $T_1$ ). Sendo observado um alargamento do sinal que é incorporado à linha de base na concentração de  $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$  (FIGURA 36).

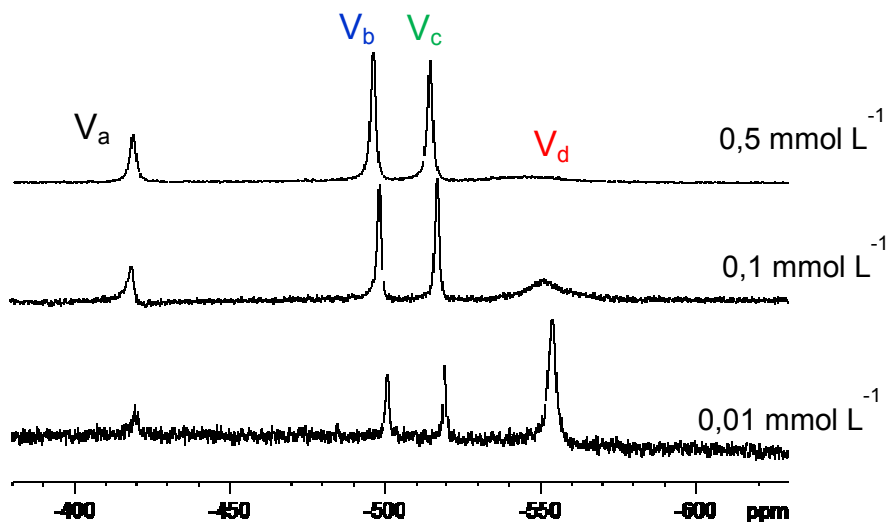


FIGURA 36- Espectro de RMN de  $^{51}\text{V}$  (105,25 MHz) em  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$  a  $75^\circ\text{C}$  de **V-Mn-tris** em diversas concentrações.

### 5.3.3.3. Variação do pH

O estudo do efeito do pH na estrutura do POV foi realizado com soluções aquosas de  $0,01 \text{ mmol L}^{-1}$  dos produtos **V-Mn-tma** e **V-Mn-tris**, o pH medido para essas soluções foi 6. A partir das soluções iniciais foram feitos dois experimentos distintos: um em que é adicionado HCl diluído variando-se o pH em uma unidade até atingir pH 1 e o segundo adicionando solução aquosa diluída de NaOH, variando o pH de unidade em unidade até pH 10.

Os espectros registrados para as soluções em meio ácido mostram que a estrutura aniônica é mantida até pH 4. Em pH 3 ocorre o deslocamento dos sinais **V<sub>a</sub>**, **V<sub>b</sub>**, **V<sub>c</sub>** e **V<sub>d</sub>** para -421, -506, -524 e -545 ppm respectivamente, indicando a protonação adicional do polioxoânion<sup>71</sup>. A partir de pH 2, a estrutura  $\{V_{10}O_{28}[Mn(H_2O)_5]_2\}^{2-}$  é quebrada e um único sinal característico do vanadato  $[VO_2(H_2O)_4]^+$  (**V<sub>1</sub>'**) é observado em -543 ppm (FIGURA 37), como esperado para equilíbrio de vanadatos (FIGURA 3).

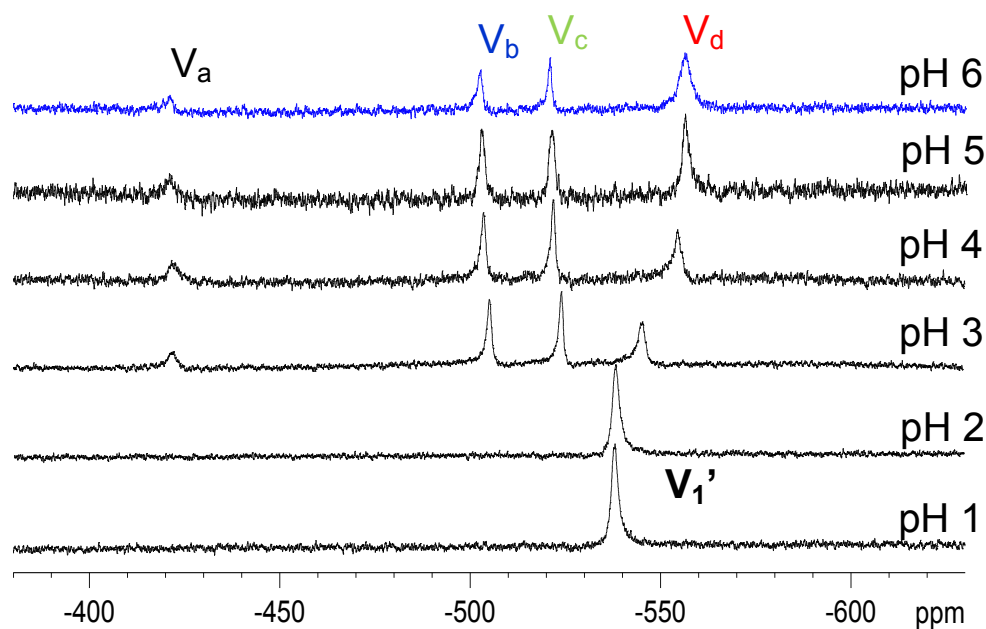


FIGURA 37- Espectro de RMN de  $^{51}\text{V}$  (105,25 MHz) em  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$  do **V-Mn-tris** à  $60^\circ\text{C}$  meio ácido. A linha azul representa o pH inicial da solução.

Para os espectros registrados em meio básico houve diferença entre os dois compostos, para **V-Mn-tris** a estrutura não se manteve em pH maior que 6, provavelmente devido à desprotonação do cátion  $\text{trisH}^+$  tornando-o neutro. Isto não ocorre com o cátion **tma** mantendo a estrutura do POV até pH 9, onde ocorre a quebra



da unidade aniônica. A partir de pH 7, é observado um único sinal para V-Mn-tris em -556 ppm, característico do vanadato  $[H_nVO_4]^{(3-n)-}$  ( $V_1$ ) o qual se mantém até o maior pH avaliado (FIGURA 38). Para V-Mn-tma, foi observado o sinal atribuído ao  $V_1$  nos pH 9 e 10.

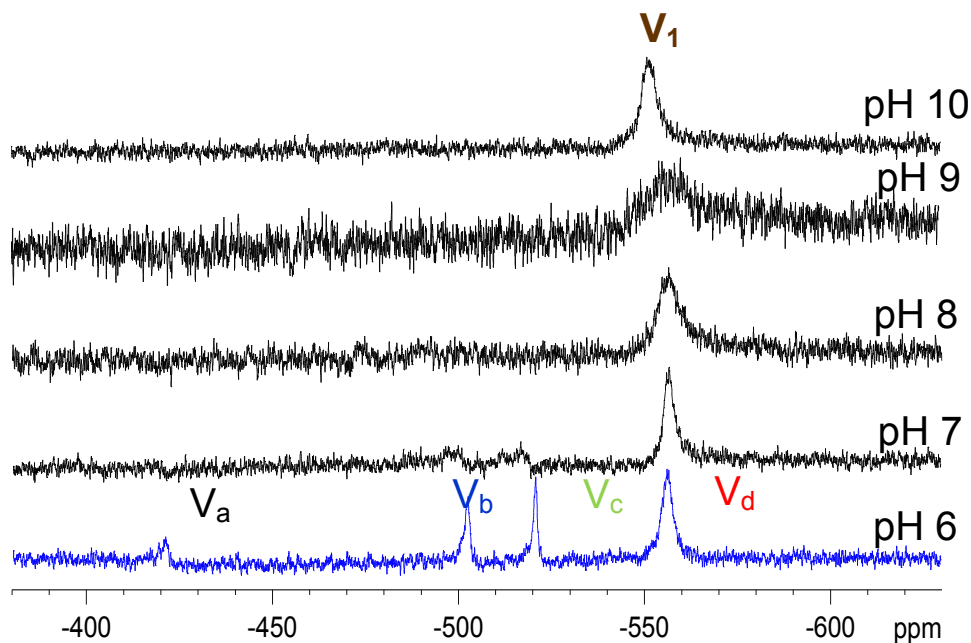
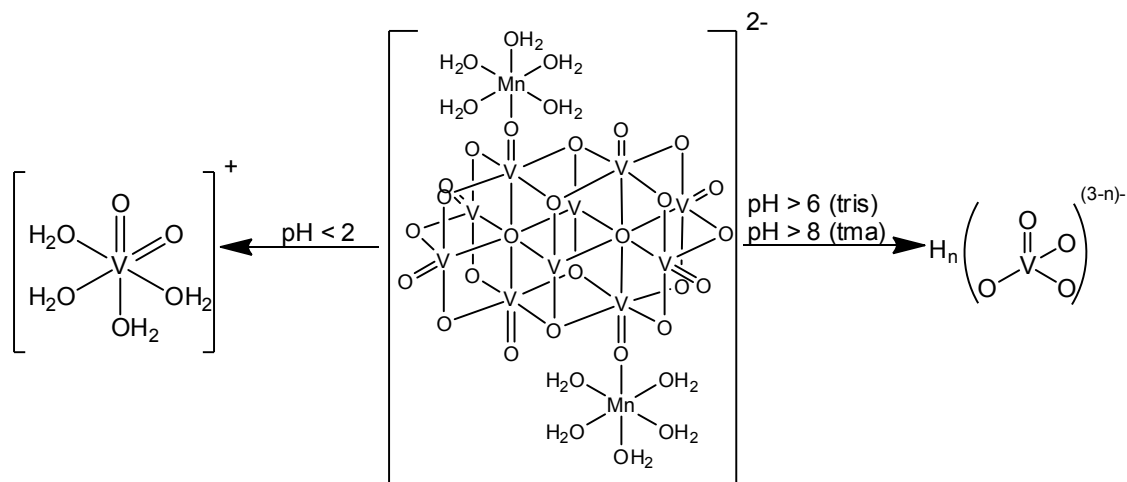


FIGURA 38- Espectro de RMN de  $^{51}V$  (105,25 MHz) em  $H_2O/D_2O$  do **V-Mn-tris** a 60 °C meio básico. A linha azul representa o pH inicial da solução.



ESQUEMA 6- Esquema mostrando a especiação do  $\{V_{10}O_{28}[Mn(H_2O)_5]_2\}^{2-}$  dependente do pH, sem que a estequiometria de reação (não determinada) tenha sido considerada.

#### 5.4. CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO DA REAÇÃO ENTRE $\text{NH}_4\text{VO}_3$ E $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

##### 5.4.1. Difractometria de raios X de monocristal

A reação entre  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  e  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  foi inicialmente realizada seguindo o procedimento apresentado no ESQUEMA 5, com a adição de tris a mistura reacional. Após a adição de propan-2-ol e resfriamento a 4 °C, formou-se uma pequena quantidade de cristais laranja dos quais apenas um foi analisado por DRX-monocristal. A análise revelou a formação de  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_8]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (**V-Gd**, Figura 39), sem a incorporação do tris ao produto. Diante deste resultado, a síntese foi realizada sem a adição de um cátion orgânico gerando cristais laranja de **V-Gd** com 69% de rendimento. Como esperado, o produto V-Gd foi solúvel apenas em água.

Um dos cristais de **V-Gd** foi analisado por DRX-monocristal, confirmando a obtenção do produto contendo os dois metais desejados. Os principais dados cristalográficos obtidos são apresentados na TABELA 11, enquanto que os comprimentos e ângulos de ligação selecionados são relatados na TABELA 12.

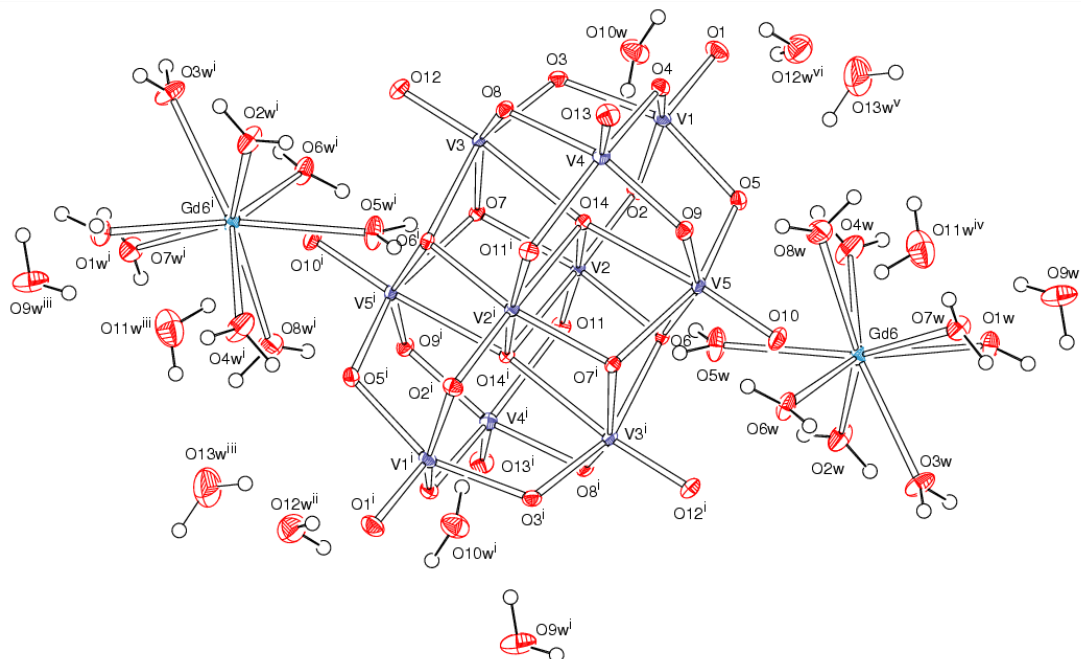


TABELA 11– INFORMAÇÕES SOBRE A COLETA DE DADOS E O REFINAMENTO DA ESTRUTURA DE  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_8]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (V-Gd)

| Dados do cristal                   | V-Gd   |
|------------------------------------|--|
| Formula molecular                  | $\text{H}_{50}\text{O}_{53}\text{V}_{10}\text{Gd}_2$ |
| Massa Molecular                    | 1722,30  |
| Sistema cristalino, grupo espacial | Triclínico/P 1                                       |
| Temperatura (K)                    | 301(2)   |
| a, (Å)                             | 9,1997(4)  |
| b, (Å)                             | 10,0420(4)   |
| c (Å)                              | 12,7599(6)   |
| $\alpha$ , (°)                     | 68,733(2)  |
| $\beta$ , (°)                      | 77,581(2)  |
| $\gamma$ , (°)                     | 89,352(2)  |
| V (Å <sup>3</sup> )                | 1069,94(8)   |
| Z                                  | 1  |
| Tipo de radiação                   | Mo K $\alpha$  |
| $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )          | 5,27   |

TABELA 12– PARÂMETROS GEOMÉTRICOS DA UNIDADE ASSIMÉTRICA PARA O COMPOSTO  $[\text{Gd}(\text{OH}_2)_8]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (V-Gd)

| Comprimentos de ligação (Å) |            |                    |            |                       |            |
|-----------------------------|------------|--------------------|------------|-----------------------|------------|
|                             |            | V1– $\mu$ -O4      | 1,8110(13) | V4– $\mu$ -O9         | 1,8493(13) |
| V1–O1 <sub>terminal</sub>   | 1,6081(14) | V1– $\mu$ -O5      | 1,8865(13) | V5– $\mu$ -O5         | 1,8009(13) |
| V3–O11 <sub>terminal</sub>  | 1,6049(13) | V2– $\mu$ -O2      | 1,6846(13) | V5– $\mu$ -O9         | 1,8330(13) |
| V4–O12 <sub>terminal</sub>  | 1,6041(12) | V2– $\mu$ -O10     | 1,6870(13) | V2– $\mu$ 3-O6        | 1,9334(13) |
| V5–O13 <sub>terminal</sub>  | 1,6115(13) | V3– $\mu$ -O3      | 1,8201(13) | V2– $\mu$ 3-O7        | 1,9067(12) |
| V1– $\mu$ -O2               | 2,0808(13) | V3– $\mu$ -O8      | 1,8170(13) | V3– $\mu$ 3-O6        | 2,0121(13) |
| V1– $\mu$ -O3               | 1,8709(13) | V4– $\mu$ -O4      | 1,8568(13) | V3– $\mu$ 3-O7        | 2,0147(12) |
| V5– $\mu$ 3-O6              | 1,9990(12) | V4– $\mu$ 6-O      | 2,3315(12) | Gd–O4W                | 2,3727(16) |
| V5– $\mu$ 3-O7              | 2,0149(13) | V5– $\mu$ 6-O      | 2,2254(12) | Gd–O5W                | 2,3398(14) |
| V1– $\mu$ 6-O               | 2,3027(12) | Gd–O1W             | 2,4509(15) | Gd–O6W                | 2,4024(14) |
| V2– $\mu$ 6-O               | 2,1194(12) | Gd–O2W             | 2,4197(15) | Gd–O7W                | 2,3794(15) |
| V3– $\mu$ 6-O               | 2,2046(12) | Gd–O3W             | 2,4371(14) | Gd–O8W                | 2,4151(15) |
| Ângulos (°)                 |            |                    |            |                       |            |
| O1–V1–O2                    | 98,20 (7)  | O11–V3–O6i         | 97,94 (6)  | O13–V5–O6             | 100,64 (6) |
| O1–V1–O3                    | 101,80 (7) | O11–V3–O7          | 97,58 (6)  | O13–V5–O9             | 101,36 (6) |
| O1–V1–O4                    | 104,78 (7) | O11–V3–O8          | 103,31 (6) | O13–V5–O14            | 174,60 (6) |
| O1–V1–O5                    | 101,41 (7) | O11–V3–O14         | 172,60 (6) | O2W–Gd1–O3W           | 72,02 (5)  |
| O1–V1–O14                   | 172,74 (6) | O12–V4–O4          | 104,00 (7) | O4W–Gd1–O6W           | 143,54 (6) |
| O2–V2–O10                   | 107,27 (6) | O12–V4–O8          | 101,57 (7) | O5W–Gd1–O8W           | 72,14 (5)  |
| O10–V2–O6                   | 95,60 (6)  | O12–V4–O9          | 103,03 (7) | O6W–Gd1–O8W           | 121,45 (6) |
| O10–V2–O7                   | 98,50 (6)  | O12–V4–O14         | 175,18 (6) | O7W–Gd1–O6W           | 73,01 (5)  |
| O10–V2–O14                  | 164,61 (6) | O13–V5–O5          | 103,35 (7) | O8W–Gd1–O2W           | 143,22 (5) |
| Interações intermoleculares |            |                    |            |                       |            |
| O(6W)–H(6A)···O(6)          | 1,869(17)  | O7W–H7B···O13      | 1,951(19)  | O(8W)–H(8B)···O(5)    | 2,32(2)    |
| O(7W)–H(7A)···O(11W)        | 1,953(17)  | O(8W)–H(8B)···O(2) | 2,49(3)    | O(11W)–H(11B)···O(10) | 2,197(19)  |

O(W) = oxigênios do ligante aquo.

A estrutura de **V-Gd** é compreendida por dois aquocomplexos homoléticos de gadolínio(III) como contraíons do ânion  $[V_{10}O_{28}]^{6-}$  (FIGURA 39). A geometria adotada pelo complexo de gadolínio(III) é antiprismática tetragonal levemente distorcida devido às interações intermoleculares no estado sólido. Os comprimentos de ligação entre Gd–O variam de 2,3391 a 2,4503 (Å) para a ligação Gd–O(8W) e Gd–O(6W), respectivamente. As distâncias de ligação estão de acordo com os relatados na literatura para compostos contendo octaaquogadolínio(III)<sup>75</sup>. Os comprimentos de ligação e ângulos do ânion decavanadato são próximos aos obtidos para o decavanadato homometálico<sup>62</sup> e para os outros produtos contendo aquocomplexos de metais da primeira série de transição (Ver TABELA 8).

Os espaços na rede cristalina são preenchidos por 9 águas de hidratação que participam de uma extensa rede de ligações de hidrogênio envolvendo os cátions e o decavanadato (FIGURA 40). Os grupos oxo terminais (V=O), oxo em ponte dupla ( $\mu$ -O) e tripla ( $\mu_3$ -O) atuam como átomos aceptores para as interações com as águas de hidratação ou os ligantes aquo.

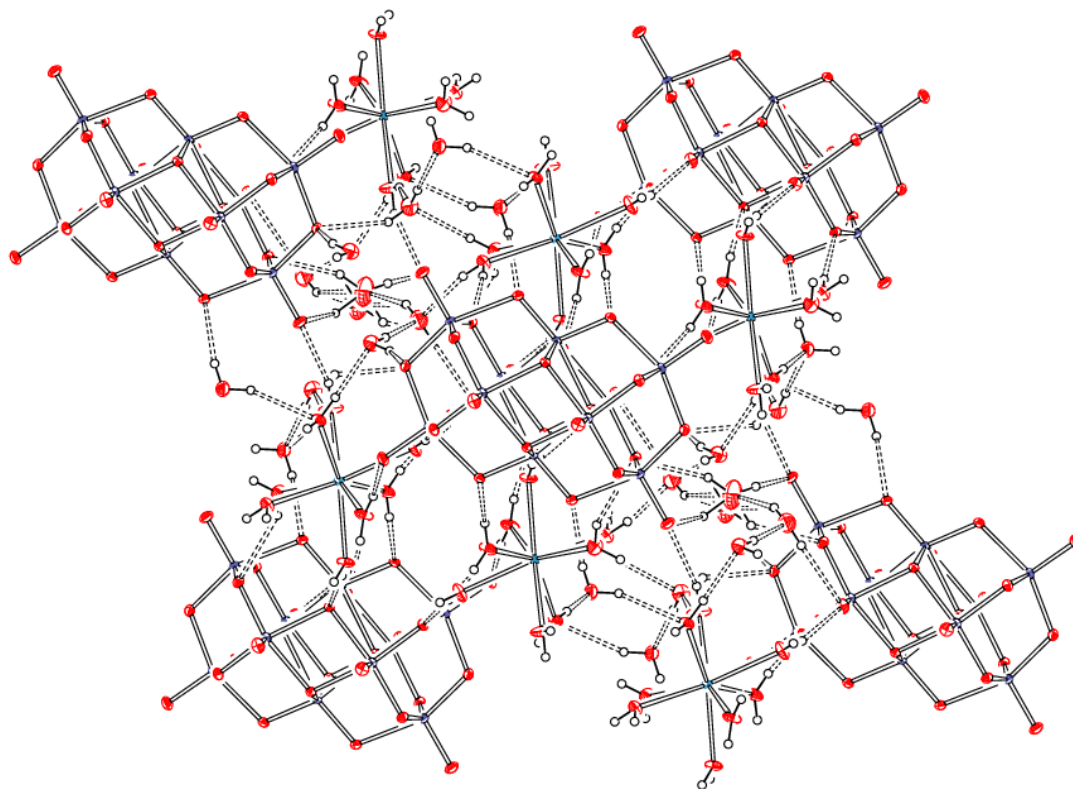


FIGURA 40- Representação ORTEP das evidenciando a rede de ligações de hidrogênios na estrutura cristalina do  $[Gd(H_2O)_8]_2[V_{10}O_{28}] \cdot 9H_2O$  (**V-Gd**).

As interações entre o decavanadato e o aquo complexo ocorrem nos conjuntos  $O(2) \cdots H(8B) \cdots O(5)$  e  $O(6) \cdots H(6A)$ , o primeiro conjunto apresenta uma interação bifurcada fraca entre dois oxigênios em ponte dupla do polioxoânion<sup>76</sup>, já o  $H(6A)$  possui a interação mais forte. Esta diferença está em concordância com estudos de potencial eletrostático de superfície do polioxoânion<sup>9</sup> que indicam que os oxigênios em ponte tripla ( $\mu_3$ -oxo) são melhores aceptores de ligação de hidrogênio, pois apresentam maior densidade de carga negativa.

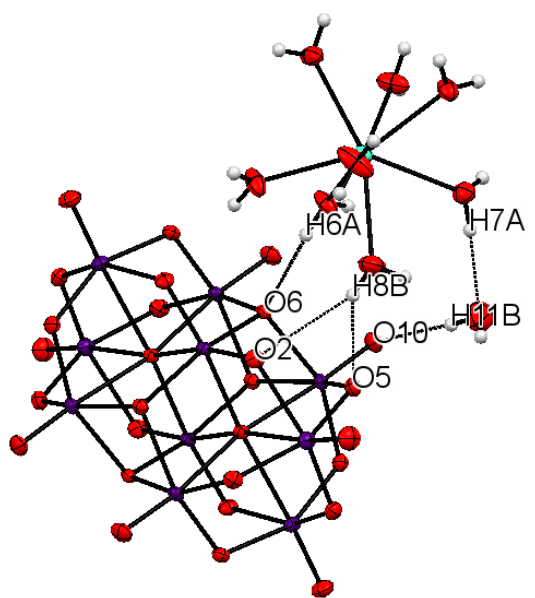


FIGURA 41- Representação ORTEP simplificada de  $[Gd(H_2O)_8]_2[V_{10}O_{28}] \cdot 9H_2O$  (**V-Gd**) evidenciando algumas ligações de hidrogênio entre o cátion  $[Gd(H_2O)_8]^{3+}$ , o decavanadato e uma água de hidratação.

#### 5.4.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

O Produto V-Gd foi analisado por IV e apresentou um perfil de bandas alargadas em  $730$  e  $545\text{ cm}^{-1}$  referentes a  $\nu(V-O-V)$  e uma banda mais definida em  $966\text{ cm}^{-1}$   $\nu(V=O)$ , confirmando a obtenção do ânion decavanadato na amostra. (FIGURA 42). As bandas do nitrato coordenado no material de partida do gadolínio(III) (ver inserção da Figura 42) em  $\nu(N=O)$  em  $1477\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_a(NO_2)$  em  $1334\text{ cm}^{-1}$  e  $\nu_s(NO_2)$  em  $1041\text{ cm}^{-1}$ <sup>167</sup>, não estão presente em V-Gd, evidenciando a completa substituição destes ligantes. O espectro apresenta ainda uma banda em  $1635\text{ cm}^{-1}$  de  $\delta(OH)$  e pelo menos duas bandas alargadas na região de  $2800$  a  $3600\text{ cm}^{-1}$  que podem ser atribuídas às vibrações  $\nu(O-H)$  de moléculas de água em ligação de hidrogênio.

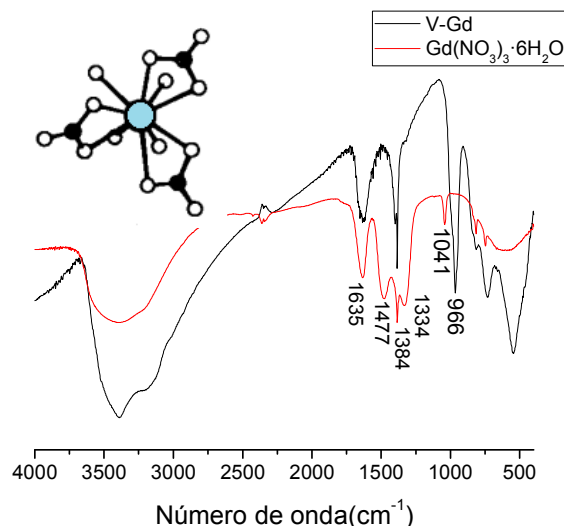


FIGURA 42- Espectros de absorção na região do infravermelho registrados em pastilhas de KBr para o produto **V-Gd** (linha preta) e para  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (linha vermelha). No canto superior esquerdo é apresentada a estrutura de  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  obtida por difratometria de raios X de monocristal, evidenciando a coordenação de 3 nitratos e 4 águas. A figura foi extraída de Stockhause (1997)<sup>77</sup>.

#### 5.4.3. Ressonância Paramagnética Eletrônica

A espectroscopia de RPE é uma técnica poderosa para avaliar as propriedades magnéticas e a simetria do campo cristalino de complexos de terras raras. O gadolínio(III) possui a camada f semi-preenchida (configuração  $4f^7$ ,  $^8S_{7/2}$ ) e é o único íon lantanídeo trivalente que pode ser observado por RPE a temperatura ambiente e em banda X. A maioria dos estudos descritos envolve a análise de cristais de sais metálicos em que o gadolínio(III) foi inserido como dopante ( $< 1\%$ )<sup>78</sup> e apresentam um espectro bem característico conhecido como U-espectro, do inglês *ubiquity* (ubiquidade), com  $g = 2$ ,  $g = 2,8$  e  $g = 6,0$  além de uma forte banda de absorção em  $g$  menor que 2<sup>78</sup>.

Para **V-Gd**, foi realizada uma análise à temperatura ambiente, mas não foi detectado nenhum sinal. A análise realizada a 77 K revelou um perfil espectral que se difere do padrão U-espectro, apresentando duas linhas alargadas com valores de  $g$  próximos de 5,2 e 1,9<sup>78</sup> (FIGURA 43). No sinal de maior campo magnético existe um sinal sobreposto no sinal de maior intensidade.

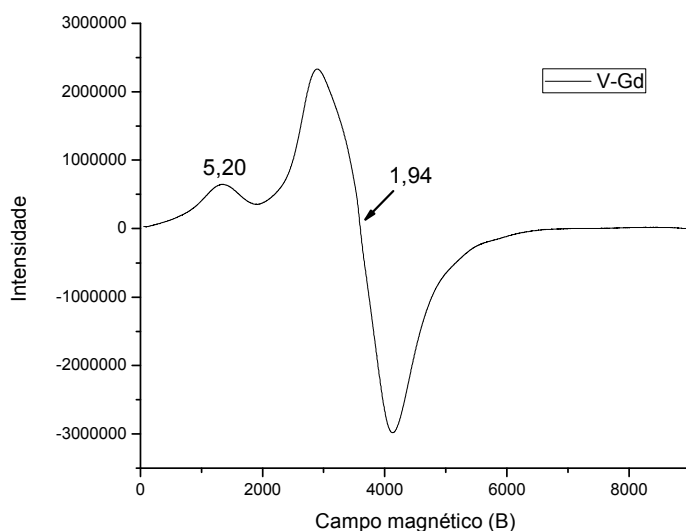


FIGURA 43- Espectro de RPE registrado para **V-Gd** no sólido pulverizado a 77 K.

Complexos de gadolínio(III) podem apresentar uma grande variedade de padrões espectrais que variam em função do número de coordenação do metal e da geometria adotada. Espécies em ambientes altamente simétricos apresentam uma única linha estreita com  $g = 1,995$  devido à isotropia do sistema<sup>79</sup>. Em contrapartida, espectros muito alargados e sem nenhuma estrutura fina, (devido à forte interação spin-spin) são registrados para complexos com simetria menor do que a cúbica<sup>78</sup>.

O perfil anisotrópico descrito para o espectro de RPE do composto **V-Gd** está de acordo com a geometria antiprismática tetragonal do cátion  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$  evidenciada por DRX-monocristal na FIGURA 39<sup>79</sup>, que tem menor simetria que a geometria cúbica (Oh). Essa anisotropia é causada pela baixa simetria e pelo número quântico de spin eletrônico total (S) maior que  $\frac{1}{2}$ . Esse efeito é denominado “*single-ion*” e contribui para o desdobramento de campo zero. Uma melhor atribuição do espectro só poderá ser realizada a partir da simulação do espectro, o que deverá ser realizado em uma etapa posterior do trabalho.

## 5.5. REAÇÃO DE $\text{NH}_4\text{VO}_3$ COM OUTROS SAIS METÁLICOS

Nas seções anteriores relatou-se a obtenção de produtos que contêm cátion complexos como contraíon do decavanadato (produtos **V-Zn-tma**, **V-Zn-tris** e **V-Gd**) e os produtos em que o cátion complexo  $\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5\}^{2+}$  encontra-se coordenado ao POV (**V-Mn-tma** e **V-Mn-tris**). Visando ampliar nosso conhecimento sobre a reatividade do ânion decavanadato, outros metais da primeira série de transição foram avaliados empregando a mesma rota sintética. Neste estudo foram empregados sais hidratados de cobalto(II), níquel(II) e cobre(II). As estruturas preliminares dos produtos obtidas por DRX-monocristal demonstraram que não houve formação de ligação entre o cátion complexo do segundo metal e o decavanadato (FIGURA 44).

A FIGURA 44 apresenta uma imagem ilustrativa dos compostos  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_x[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]_x[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  e  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]_x[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x$  = número ainda não determinado).

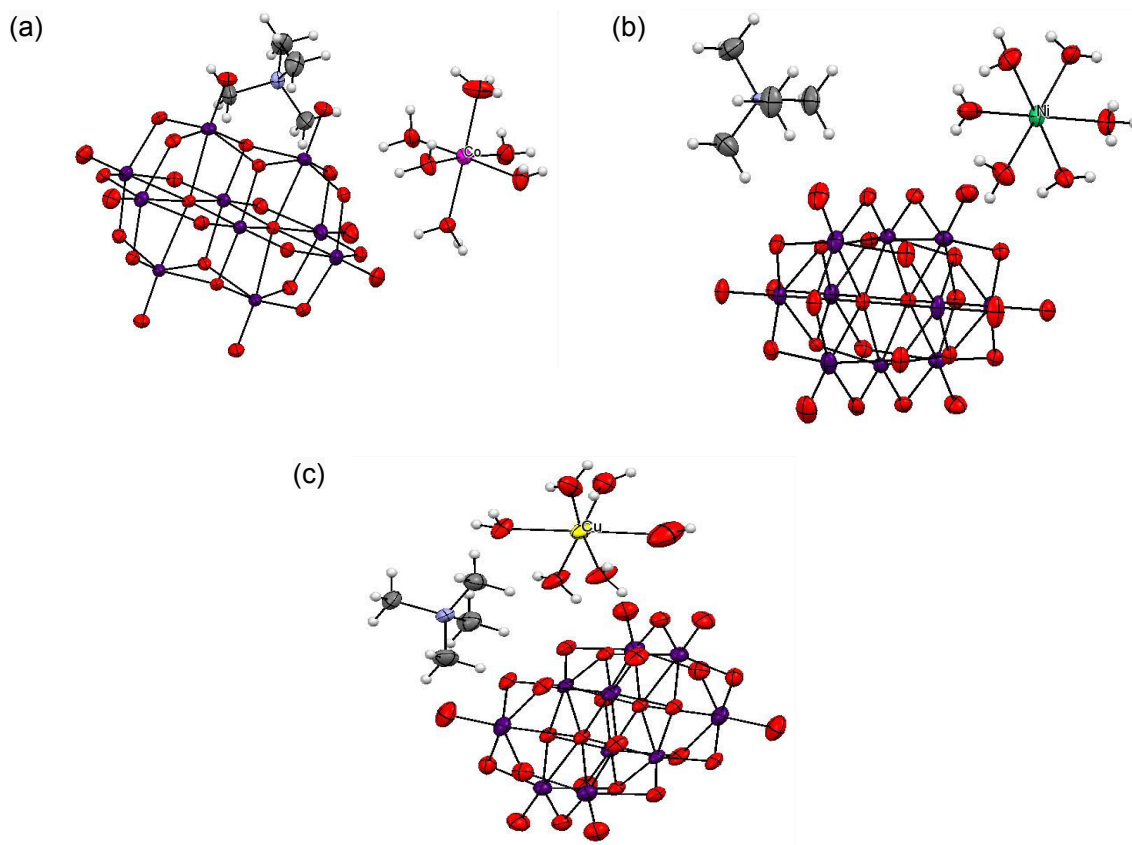


FIGURA 44- Diagrama ORTEP dos produtos  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_x[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]_x[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  e  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]_x[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .



Alguns dados cristalográficos são apresentados na TABELA 13, no entanto estas estruturas estão em refinamento e não serão discutidas em detalhes. Os resultados preliminares indicam que os complexos de  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  e  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  estão em geometria octaédrica e que o complexo de  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  apresenta geometria octaédrica é distorcida devido ao efeito Jahn-Teller (distâncias de ligação Cu–O estimadas de 2,20 e 2,00 Å).

TABELA 13– DADOS DA COLETA DE DADOS PARA  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_x[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]_x[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  E  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]_x[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (x = um valor não identificado ainda)

| Composto                    | $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_x[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ | $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]_x[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ | $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]_x[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ |
|-----------------------------|---|---|---|
| Sistema cristalino          | Monoclínico, C2/m   | Monoclínico, C2/m   | Triclínico, P 1   |
| Temperatura (K)             | 300   | 300   | 299   |
| a, b, c (Å)                 | 20,1559(10)<br>9,8475(5)<br>17,568(9)   | 20,1111(9)<br>9,7944(5)<br>17,6213(9)   | 8,7145(19)<br>12,075(3)<br>18,265(4)  |
| $\alpha, \beta, \gamma$ (°) | 90<br>100,358(2)  | 90<br>100,300(2)  | 84,225(7)<br>83,616(7)  |
| V (Å <sup>3</sup> )         | 90<br>3430,2(3)   | 90<br>3415,0(3)   | 74,044(7)<br>1831,9(7)  |
| Z                           | 4   | 4   | 2   |
| Radiação                    | Mo K $\alpha$   | Mo K $\alpha$   | Mo K $\alpha$   |
| $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )   | 3,19  | 3,27  | 3,119   |

Na tentativa de melhorar a compreensão dos fatores que afetam a coordenação do segundo metal ao POV, foram avaliadas diversas estruturas de decavanadatos contendo aquocomplexos relatadas na literatura (TABELA 14).

TABELA 14– DADOS COMPILADOS DA LITERATURA DE ESTRUTURAS DE DECAVANADADO COM UM SEGUNDO METAL (M)

| Composto POV+M  | Posição de M   | Referência |
|---|--|------------|
| $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4)_2[\text{Na}(\text{OH}_2)_6]_2[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Contraíon  | 82         |
| $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N})_2[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$             | Contraíon  | 81         |
| $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{NO})_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}][\text{Mn}(\text{OH}_2)_5]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$            | Ligado ( $\text{V}_b\text{-O}_{\text{term}}$ )             | 25         |
| $\text{Na}_4[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$                               | Contraíon  | 83         |
| $\text{K}_2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$                               | Contraíon  | 84         |
| $(\text{NH}_4)_2[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NH}_3)]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$             | Contraíon  | 85         |
| $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]_2[\text{Cu}(\text{OH}_2)_5\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot \text{H}_2\text{O}$                  | Ligado ( $\text{V}_c\text{-O}_{\text{term}}$ ) / Contraíon | 80         |
| $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{V}_{10}\text{O}_{28}][\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$        | Ligado ( $\text{V}_b\text{-O}_{\text{term}}$ ) / Contraíon | 68         |

FONTE: Yerra (2014), Shan (1999), Kistincová (2009), Mestiri (2013), Lee (2003), Putrevu (2013), Iida (2003) e Udomvech (2012)

Porém, a grande variedade de metodologias distintas descritas para a obtenção (muitas vezes acidental) deste tipo de composto impossibilitou, até o momento, a atribuição de um fator determinante que governe a formação da ligação do segundo

metal ao polioxovanadato. Por exemplo, complexos com os metais  $Zn^{II}$  e  $Mn^{II}$  foram relatados tanto ligados ao POV quanto atuando como contraíon<sup>25, 80, 81</sup>.

Há duas propostas para a formação da ligação V–O–M (onde M = segundo metal) que podem ser levantadas a partir da análise dos dados disponíveis. A primeira sugere que a ligação V–O–M ocorra via uma reação de substituição de uma das  $H_2O$  coordenadas ao aquocomplexo por um dos grupos oxo do decavanadato. A segunda proposta sugere que a ligação do aquocomplexo ao vanádio ocorra por meio de ocorrência de uma reação de oxidação<sup>3</sup>. Onde a reação de oxidação pode ser generalizada como uma reação de condensação via adição nucleofílica de grupos -OH as unidades de vanádio com densidade de carga positiva<sup>86</sup>.



A primeira proposta foi parcialmente avaliada neste trabalho empregando aquacomplexos de metais de transição com diferentes valores de constantes de troca para o ligante aquo (TABELA 15)<sup>87</sup>. No entanto, este não parece ser o fator determinante.

TABELA 15– DADOS COMPILADOS DE CONSTANTE DE TROCA PARA LIGANTE AQUO ( $k_1$ ) DA LITERATURA PARA AQUOCOMPLEXOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO<sup>87</sup>

| COMPLEXO            | $k_1 (s^{-1})$ a 298 K |
|---------------------|------------------------|
| $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ | $2,1 \times 10^7$      |
| $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ | $3,18 \times 10^8$     |
| $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ | $3,15 \times 10^4$     |
| $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ | $4,44 \times 10^9$     |
| $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ | $> 5 \times 10^7$      |
| $[Gd(H_2O)_8]^{3+}$ | $8,3 \times 10^8$      |

FONTE: Adaptado de Dunand (2003)

A segunda proposta poderá ser avaliada, em trabalhos futuros, utilizando hidroxocompostos ou aquocomplexos de ferro(III) ou cromo(III) que tem valores baixos de  $pK_a$ <sup>88</sup>. Nestes casos, os que os hidróxidos podem reagir com vanadatos para a formação do POV contendo a ligação V–O–M. Este estudo será realizado na continuação deste trabalho.

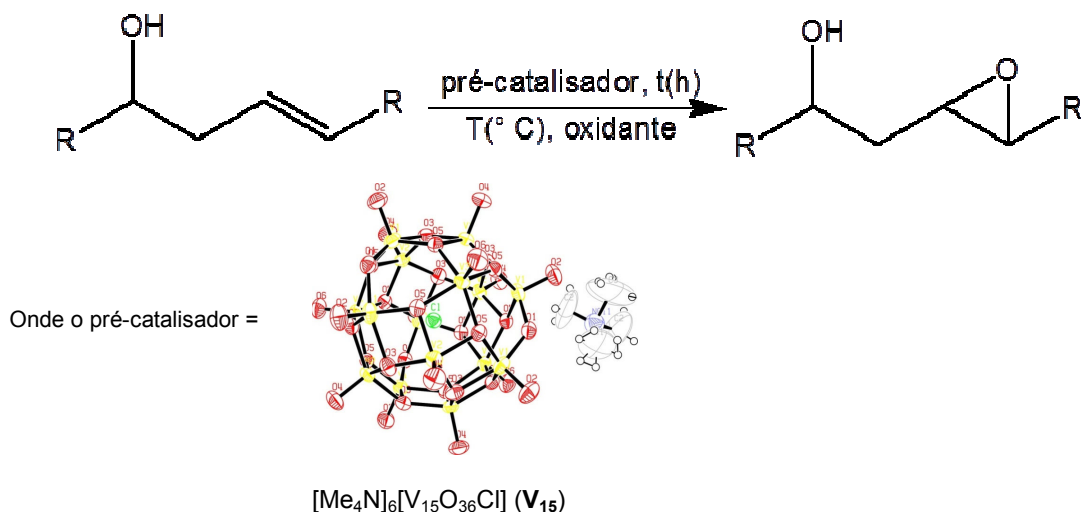
A obtenção dos produtos com os aquocomplexos de cobalto(II), níquel(II), cobre(II) e zinco(II) atuando como cátions, indicam que esse método sintético não

favorece a formação da ligação V–O–M. Condições que favorecem a reação de oxidação como aumento de temperatura, condições de pH mais altos ou adição de um redutor<sup>89</sup> também poderão ser avaliadas em etapas posteriores.

## 5.6. ENSAIOS DE CATÁLISE DE EPOXIDAÇÃO DO ÓLEO DE MAMONA

### 5.6.1. Ensaios empregando $[\text{Me}_4\text{N}]_6[\text{V}_{15}\text{O}_{36}\text{Cl}]$ ( $\text{V}_{15}$ ) como pré-catalisador

Os estudos catalíticos foram iniciados avaliando-se o polioxovanadato  $[\text{Me}_4\text{N}]_6[\text{V}_{15}\text{O}_{36}\text{Cl}]$  ( $\text{V}_{15}$ , FIGURA 14) como pré-catalisador da epoxidação do óleo de mamona (ESQUEMA 7). Os estudos foram realizados otimizando variáveis como o tempo, a temperatura e a concentração do pré-catalisador e do agente oxidante hidroperóxido de *tert*-butila (TBHP). As principais condições avaliadas e os resultados de conversão da epóximação do óleo de mamona, determinados por RMN de  $^1\text{H}$  quantitativo estão mostrados na TABELA 16.



ESQUEMA 7- Reação de epoxidação de uma olefina à epóxido usando o pré-catalisador  $\text{V}_{15}$  ( $\text{R}$  = radical alquila).

A influência da presença de água no sistema passou a ser avaliada após a observação de que a cor da mistura de reação mudava de verde para laranja quando era empregada uma solução de TBHP estocada por longos períodos. A determinação da quantidade mínima de água adicionada a reação para causar tal mudança foi realizada adicionando alíquotas de 5  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}$  a uma mistura de reação contendo TBHP recém extraído (1 V:100 óleo:100 TBHP) e esperando um tempo de resposta de 30 minutos. Caso não houvesse mudança de coloração o procedimento era repetido. Totalizou-se 30  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}$  até que a coloração laranja fosse observada.

### 5.6.1.1. Variação da temperatura

Os experimentos conduzidos por 22 h mostram uma grande dependência da temperatura, levando a uma maior conversão ao epóxido na temperatura mais alta avaliada (70 °C), tanto para a condição de pré-catalisador: substrato : oxidante de 1:100:100 quanto para 1:100:140 (FIGURA 45A, 45B).

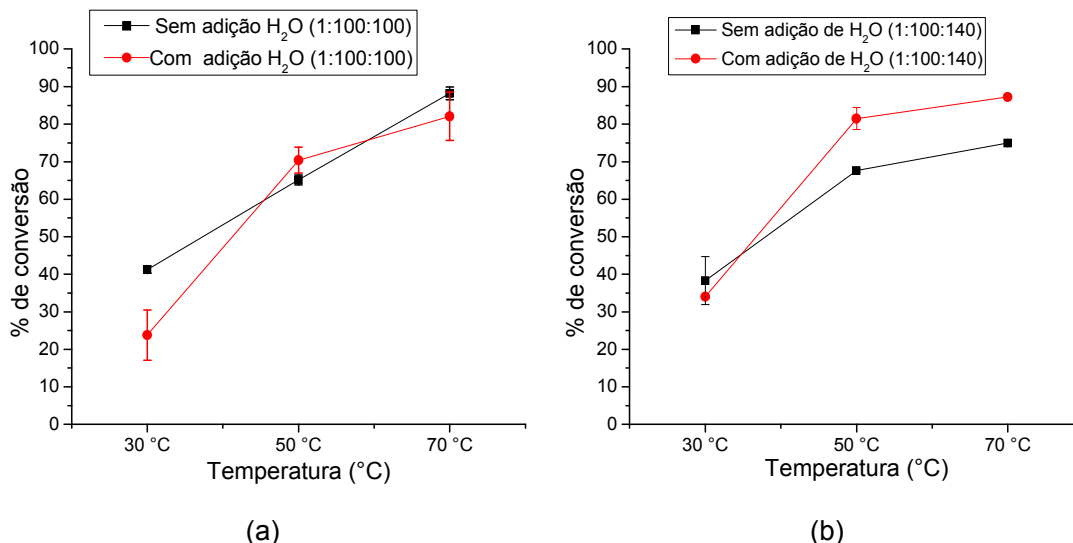


FIGURA 45- Gráficos compilando os dados referentes a cada otimização de parâmetro da reação de epoxidação com **V**<sub>15</sub>. (a) variação de temperatura na condição 1:100:100; (b) variação de temperatura na condição 1:100:140 por 22 h.

A necessidade de uma temperatura de trabalho maior que a ambiente está de acordo com o relatado para a catálise heterogênea promovida por POMs imobilizados<sup>32</sup>. Este resultado não evidencia que o processo é heterogêneo, mas pode sugerir que temperaturas mais altas sejam necessárias para facilitar a acessibilidade do substrato aos centros metálicos pela quebra, mesmo que parcial do polioxoânion. Outra possibilidade é o favorecimento da solubilização de uma pequena quantidade do pré-catalisador no meio reacional, no entanto, esta segunda hipótese levaria a resultados diferentes para as reações com ou sem adição de água, pois o **V**<sub>15</sub> é solúvel em água a quente (ver FIGURA 45a)<sup>17</sup>.

TABELA 16– DADOS COMPILADOS DAS REAÇÕES DE EPOXIDAÇÃO DE ÓLEO DE MAMONA UTILIZANDO O POV [Me<sub>4</sub>N]<sub>6</sub>[V<sub>15</sub>O<sub>36</sub>Cl] (V<sub>15</sub>)

| Entrada                           | Proporção entre Vanádio:substrato:oxidante | Quantidade de vanádio (μmol) | T (°C) | t (h) | Conversão (%) <u>sem</u> adição de H <sub>2</sub> O | Conversão (%) <u>com</u> adição de H <sub>2</sub> O |
|-----------------------------------|--|------------------------------|--------|-------|---|---|
| Variação de oxidante              |  |                              |        |       |   |   |
| 1                                 | 1:100:100                                  | 34                           | 70     | 22    | 88,18±1,69 <sup>a</sup>                             | 82,08±6,44  |
| 2                                 | 1:100:120                                  | 34                           | 70     | 22    | 84,49±1,43  | 81,36±2,71  |
| 3                                 | 1:100:140                                  | 34                           | 70     | 22    | 79,97±0,40  | 87,21±0,05  |
| Variação de quantidade de vanádio |  |                              |        |       |   |   |
| 4                                 | 1:750:750                                  | 4,53                         | 70     | 22    | 62,07±0,46  | 56,28±3,32  |
| 5                                 | 1:500:500                                  | 6,8                          | 70     | 22    | 76,52±0,68  | 71,67±0,22  |
| 6                                 | 1:250:250                                  | 13,6                         | 70     | 22    | 84,59±0,96  | 81,28±0,65  |
| 7                                 | 1:100:100                                  | 34                           | 70     | 22    | 88,18±1,69 <sup>a</sup>                             | 82,08±6,44  |
| Variação de temperatura           |  |                              |        |       |   |   |
| 8                                 | 1:100:100                                  | 34                           | 30     | 22    | 41,26±0,94  | 23,83±6,69  |
| 9                                 | 1:100:100                                  | 34                           | 50     | 22    | 65,15±1,33  | 70,41±3,42  |
| 10                                | 1:100:100                                  | 34                           | 70     | 22    | 88,18±1,69 <sup>a</sup>                             | 82,08±6,44  |
| 11                                | 1:100:140                                  | 34                           | 30     | 22    | 38,32±6,40  | 34,03±0,36  |
| 12                                | 1:100:140                                  | 34                           | 50     | 22    | 67,61±0,49  | 81,48±2,92  |
| 13                                | 1:100:140                                  | 34                           | 70     | 22    | 74,97±0,40  | 87,22±0,05  |
| Variação de tempo                 |  |                              |        |       |   |   |
| 14                                | 1:100:100                                  | 34                           | 70     | 0,5   | 12,02±1,25  | 10,39±2,29  |
| 15                                | 1:100:100                                  | 34                           | 70     | 1     | 22,68±3,68  | 30,73±2,66  |
| 16                                | 1:100:100                                  | 34                           | 70     | 2     | 45,75±2,30  | 47,80±2,37  |
| 17                                | 1:100:100                                  | 34                           | 70     | 4     | 51,20±1,58  | 58,29±1,58  |
| 18                                | 1:100:100                                  | 34                           | 70     | 8     | 70,00±4,50  | 71,53±0,32  |
| 19                                | 1:100:100                                  | 34                           | 70     | 12    | 84,30±0,00  | 77,08±0,06  |
| 20                                | 1:100:100                                  | 34                           | 70     | 18    | 80,89±3,77  | 77,79±1,67  |
| 21                                | 1:100:100                                  | 34                           | 70     | 22    | 88,18±1,69 <sup>a</sup>                             | 82,08±6,44  |

a Foi utilizado o teste Q para 6 amostras com intervalo de confiança de 90% para esse grupo de dados.

### 5.6.1.2. Variação da quantidade de oxidante

A principal diferença entre as reações com e sem a adição de água foi obtida na avaliação da variação de oxidante, ocorrendo uma diminuição da conversão ao epóxido na reação sem adição de  $H_2O$  e o efeito contrário para a reação com adição de  $H_2O$ , na medida em que quantidade de oxidante aumentou (FIGURA 46). Uma hipótese plausível é que a concentração de TBHP diminui na fase em que o composto de vanádio está presente, considerando que o TBHP é solúvel tanto na fase aquosa quanto na fase orgânica.

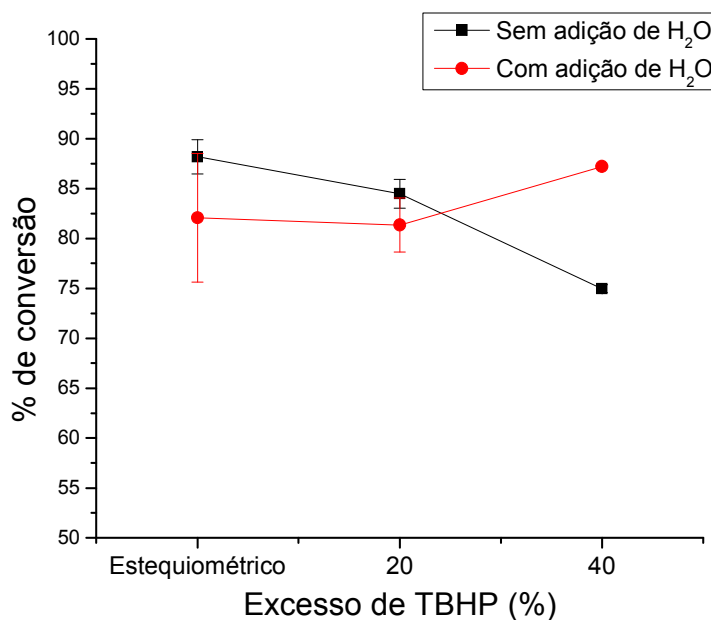


FIGURA 46- Gráfico compilando os dados da otimização do parâmetro de excesso de TBHP na condição de 1:100 (vanádio : substrato) por 22 h a 70 °C, usando  $V_{15}$  como pré catalisador.

A melhor condição de reação (1:100:100) corresponde à que apresenta a menor quantidade de oxidante sem a adição de água, por ser a menos drástica das testadas e também porque apresentou a maior conversão.

### 5.6.1.3. Variação do tempo de reação

Por ser menos drástica, a condição de substrato:oxidante de 100:100 foi escolhida para avaliar os parâmetros de tempo e variação de quantidade de matéria, em vanádio, do pré-catalisador. Os perfis das curvas obtidas foram semelhantes para ambas às reações, com e sem adição de água e em ambos os casos, a reação atingiu o máximo de conversão em torno de 12 h.

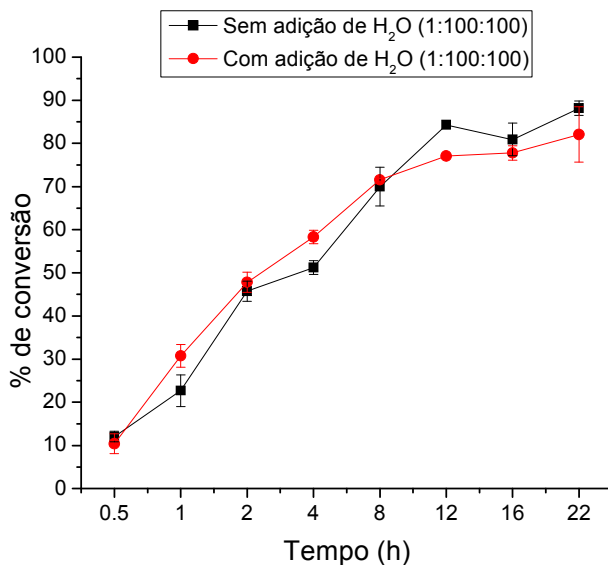


FIGURA 47- Gráfico compilando os dados da otimização o parâmetro de tempo para às reações realizadas na condição de 1:100:100 a 70 °C, empregando V<sub>15</sub> como pré-catalisador.

A diminuição da conversão a partir de 12 h indica que este tempo é a melhor condição para epoxidação do óleo de mamona pelo V<sub>15</sub>. Este tempo de reação está de acordo com o tempo empregado em catálises de epoxidação utilizando o pré-catalisador homogêneo  $[W_2O_3(O_2)_4(H_2O)_2]^{2-}$  no substrato geraniol com rendimento de 85%<sup>39</sup>. O tempo de 12 h de reação, tanto para a reação sem e com adição de água, indica que a água não interfere no tempo de reação, mas afeta a porcentagem de conversão.

### 5.6.1.4. Variação da quantidade de matéria de vanádio

A variação de quantidade de matéria de vanádio indicou um aumento aproximadamente linear da conversão de epóxido de 4,53 até 13,6  $\mu$ mol, com pequena vantagem para o sistema sem adição de água (FIGURA 48). Já o aumento



de quantidade de matéria de vanádio maior que 13,6  $\mu\text{mol}$  não levou a uma melhora nos resultados de conversão ao epóxido.

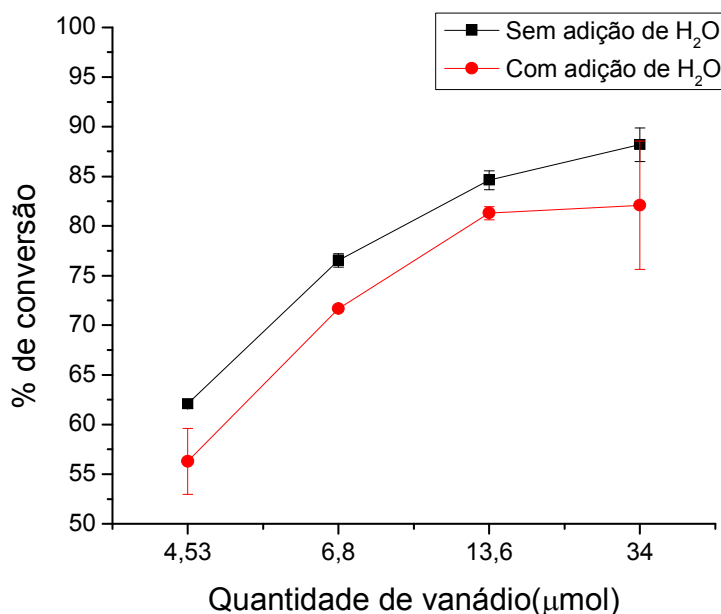


FIGURA 48- Gráfico compilando os dados da otimização o parâmetro de matéria de vanádio na condição de 100:100 (substrato : oxidante) por 22 h e 70 °C, empregando **V<sub>15</sub>** como pré-catalisador.

A conservação da porcentagem de conversão na maior quantidade de vanádio estudada sugere que ensaios com maiores quantidades de catalisador não seriam relevantes para os estudos com **V<sub>15</sub>**. O menor aumento de conversão nos pontos de maior quantidade de vanádio sugere a saturação de centros ativos no meio de reação mostrando um limite da quantidade de vanádio para quantidade dos outros reagentes.

#### 5.6.1.5. Considerações sobre a adição de água ao sistema

Como mencionado acima, à distinção entre as reações com e sem adição de água foi notada primeiramente no aspecto que as misturas de reação apresentaram. Na reação sem adição de água obteve-se ao final da reação uma solução e um sólido de coloração verde e na reação com adição de água obteve-se uma solução laranja com um sólido amarelo (FIGURA 49), sugerindo que a adição de água favoreceu a oxidação do vanádio(IV para V).

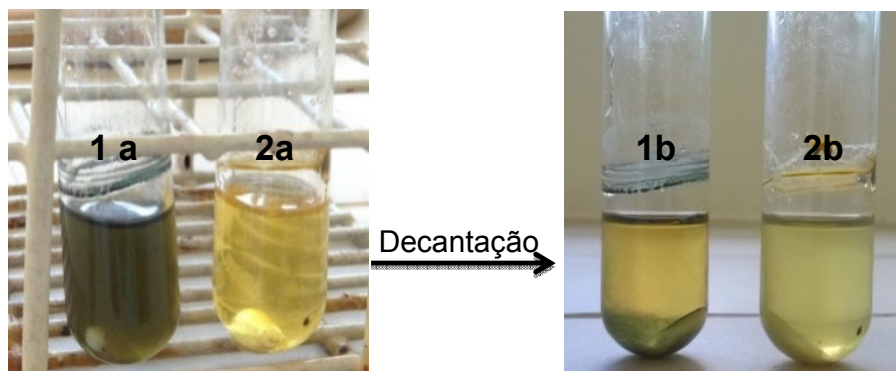


FIGURA 49- Fotos da mistura de reação após epoxidação do óleo de mamona (esquerda) e após decantação do sólido residual (direita). Os tubos 1a e 1b correspondem a reação sem adição de  $H_2O$  e os tubos 2a e 2b correspondem a reação com adição de  $H_2O$ . Ambas as epoxidações foram feitas na condição de 1:100:100 a  $70^\circ C$  por 22 h, empregando  $V_{15}$  como pré-catalisador.

Em geral a mudança de coloração indica uma mudança no estado de oxidação do vanádio (verde em POVs de vanádio(IV) e valência mista (IV/V) e incolor ou laranja em POVs de vanádio(V). Em princípio, a mudança de coloração para laranja na reação com água, corrobora com a proposta de modificação estrutural do agregado durante a catálise. No entanto, existem relatos de agregados que possuem o mesmo arcabouço para diferentes proporções entre centros de vanádio(IV e V). Um exemplo, destes agregados é o  $[H_xV_{14}O_{38}(PO_4)]^{9-x}$ , que mantém o mesmo arcabouço em estruturas que vão desde totalmente oxidadas até a proporção de  $4V^{IV}:10V^V$  <sup>90, 91</sup>. O pré-catalisador  $V_{15}$  é de valência mista, apresentando  $8V^{IV}:7V^{V17,19}$ . No entanto, não há relatos se a estrutura do agregado-pseudoesférico se mantém quando todos os centros de vanádio são oxidados.

Na tentativa de melhorar a compreensão sobre o sistema, os sólidos obtidos nas duas reações (com e sem adição de água) foram analisados por IV e comparados com o espectro do  $V_{15}$  (FIGURA 50). O padrão espectral do sólido isolado na reação sem adição de água é similar ao do  $V_{15}$ , apesar da relação sinal/ruído baixa do espectro. O espectro apresenta bandas em  $1483$ ,  $950$  e  $424\text{ cm}^{-1}$  referentes ao cátion tma e as bandas  $985$ ,  $790$ ,  $729$ ,  $659$  e  $578\text{ cm}^{-1}$  de  $\nu(V=O)$  e  $\nu(V-O-V)$  do ânion  $[V_{15}O_{36}Cl]^{6-}$  <sup>17</sup>. O sólido isolado da reação com adição de  $H_2O$  apresentou sinais distintos na região de  $\nu(V-O-V)$ , indicando a formação de outros vanadatos que ainda não foram identificados.

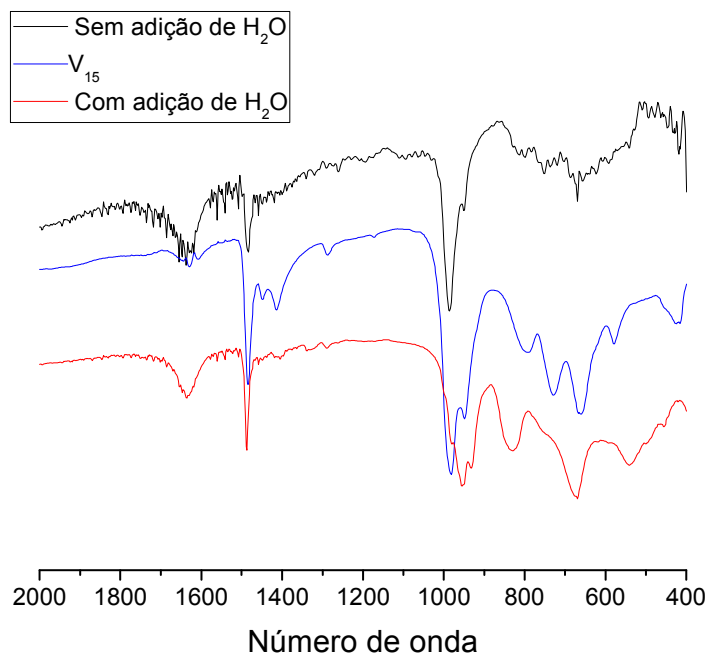


FIGURA 50- Espectros de IV dos sólidos isolados nas reações sem adição de H<sub>2</sub>O (linha preta), com adição de H<sub>2</sub>O (linha vermelha) e o [Me<sub>4</sub>N]<sub>6</sub>[V<sub>15</sub>O<sub>36</sub>Cl] (**V<sub>15</sub>**, linha azul).

O resultado aponta para uma vantagem da reação sem adição de água, pois esta permite o reuso do sólido obtido na reação com o pré-catalisador **V<sub>15</sub>** como descrito na Seção abaixo.

#### 5.6.1.6. Reuso do pré-catalisador [Me<sub>4</sub>N]<sub>6</sub>[V<sub>15</sub>O<sub>36</sub>Cl] (**V<sub>15</sub>**)

Os ensaios de reuso foram realizados como descrito no tópico 4.5.1 e os resultados de conversão são apresentados na TABELA 17. Após o tempo estipulado a solução contendo a suspensão verde foi filtrada e o produto foi extraído e seco, rendendo 72,8% de epóxido. A menor conversão do primeiro ciclo foi atribuída à diferença nos procedimentos de extração do óleo epoxidado devido à maior quantidade de solvente utilizada. O sólido verde foi lavado com clorofórmio e secado ao ar rendendo 22 mg (**V<sub>15</sub>-reuso1**) correspondendo a 22% da massa original de **V<sub>15</sub>** (relação massa/massa).

TABELA 17– RESULTADOS DE PORCENTAGEM DE CONVERSÃO DE EPOXIDAÇÃO DO ÓLEO DE MAMONA NO REUSO DO PRÉ-CATALISADOR **V<sub>15</sub>**

| Ciclo | Massa recuperada (mg) | Conversão (%) |
|-------|-----------------------|---------------|
| 1°    | 20                    | 72,80         |
| 2°    | 0                     | 81,22 ± 1,98  |

Condição de 1:100 :100 de vanádio: substrato : oxidante por 22 h a 70 °C

O sólido **V<sub>15</sub>-reuso1** foi analisado por IV e foi sobreposto ao espectro e ao difratograma do pré-catalisador **V<sub>15</sub>**. Primeiramente os espectros de IV possuem semelhanças, embora a região abaixo de 800 cm<sup>-1</sup>, característica das  $\nu(\text{V-O-V})$  apresente diferenças significativas nas intensidades das bandas, não permitindo afirmar, apenas com estas análises, se o sólido verde é um óxido ou poloxovanadato diferente de **V<sub>15</sub>**.

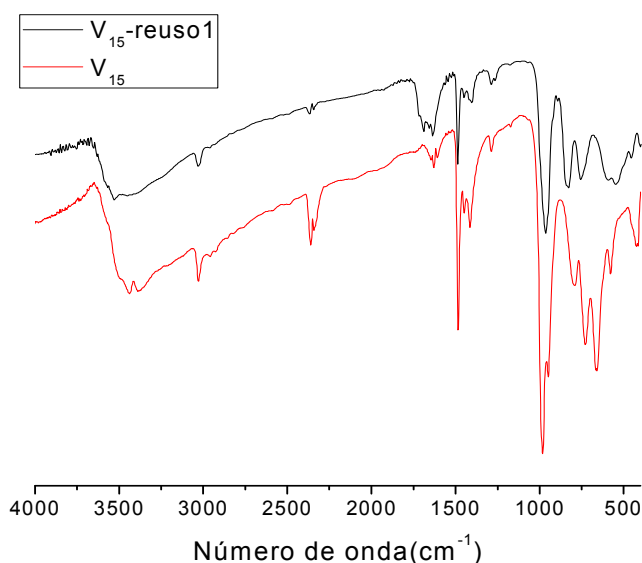


FIGURA 51- Espectro de IV em pastilha de KBr para o sólido verde (preto) e o pré-catalisador **V<sub>15</sub>**.

Os difratogramas dos sólidos **V<sub>15</sub>-reuso1** e o **V<sub>15</sub>** indicam que o sólido obtido por reuso (FIGURA 52) se assemelha ao pré-catalisador **V<sub>15</sub>** nos picos de 10 a 40°. No entanto, infelizmente a pouca quantidade obtida do sólido verde gerou um difratograma ruidoso. O pico de difração abaixo de 10°, que ajudaria a certificar se realmente o pré-catalisador foi reisolado, não foi observado por problemas instrumentais.

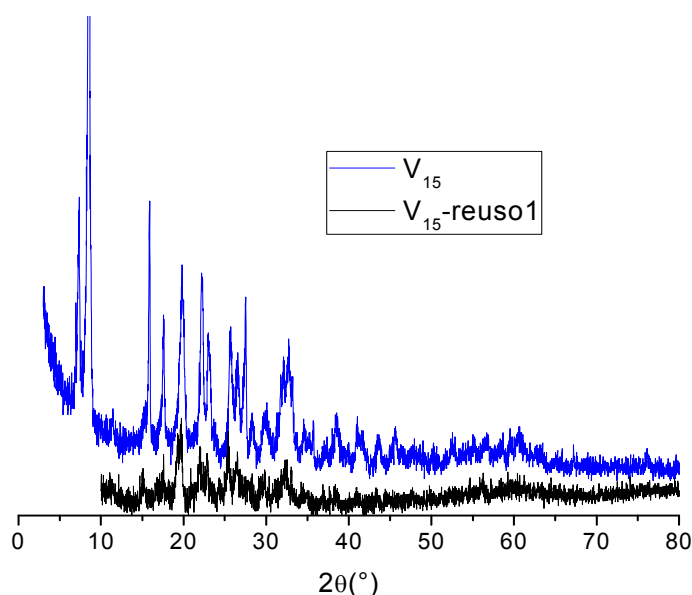


FIGURA 52-Difratograma de DRX-pó comparando o pré-catalisador **V<sub>15</sub>** (linha azul) e o sólido **V<sub>15</sub>-reuso1** (linha preta).

Com este resultado sugerindo o re-isolamento do pré-catalisador, optou-se por realizar um novo ensaio de epoxidação empregando o sólido **V<sub>15</sub>-reuso1**. O ensaio foi realizado na mesma condição descrita para o primeiro ciclo, mas desta vez em duplicata e utilizando 10 mg de pré-catalisador. Deste segundo experimento, obteve-se uma conversão de  $81,22\% \pm 1,98$  (TABELA 17). A reação comportou-se do mesmo modo que a anterior, entretanto não foi possível isolar nenhum sólido para realizar testes de reuso adicionais. A porcentagem de conversão obtida a partir do segundo ensaio de reuso teve valor comparado com os ensaios de epoxidação como **V<sub>15</sub>**, indicando que o procedimento é viável.

#### 5.6.1.7. Avaliação do uso de um excesso de água e do uso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na reação de epoxidação do óleo de mamona empregando **V<sub>15</sub>** como pré-catalisador

Nos experimentos anteriores o uso de 30  $\mu$ L de H<sub>2</sub>O corresponde a uma quantidade pequena, se comparada com um sistema em que um largo excesso de água seja adicionado, podendo inclusive, alterar significativamente os resultados de epoxidação. No intuito de verificar se o excesso de água resulta em um aumento da conversão da epoxidação ou prejudicá-la, foi realizado um ensaio com o pré-

catalisador  $V_{15}$  na condição de 1:100:100 de vanádio : substrato : TBHP, na temperatura de 70 °C, tempo de 22 h e utilizando-se uma proporção de 1:1 (V/V em mL)  $H_2O$  : tolueno. As condições selecionadas para este experimento buscaram reproduzir àquelas empregadas nos estudos espectroscópicos adicionando-se um capturador de radical (ver Seção 5.6.2. adiante).

No ensaio com excesso de água (33000 vezes) a mudança de coloração para laranja foi mais rápida do que nas reações realizadas anteriormente com 30  $\mu L$  de  $H_2O$ , gastando aproximadamente 5 min. A conversão de 86,88%  $\pm 1,74$  mostrou que uma quantidade grande de água não diminuiu ou inibiu a epoxidação do óleo de mamona.

Um segundo ensaio empregando peróxido de hidrogênio (29%) no lugar do TBHP (1:100:100 de vanádio : substrato : oxidante, por 22 h e 70 °C), foi realizado para verificar se a mudança de oxidante produziria resultados semelhantes de epoxidação. Neste ensaio a reação tornou-se laranja ao agitar a solução, porém não foi observado nenhum sinal referente ao epóxido na quantificação por RMN de  $^1H$ . O resultado aponta para a necessidade da presença do grupo *terc*-butila no agente oxidante, o qual provavelmente atua como um agente transferidor de fase, ou então, auxilia na solubilização da espécie ativa na fase orgânica.

#### 5.6.1.8. Investigação das espécies presentes na epoxidação do óleo de mamona pelo pré-catalisador $V_{15}$ por RPE

Buscando inferir sobre a natureza das espécies presentes nas misturas de reação (com e sem a adição de água), as reações na condição otimizada foram acompanhadas por RPE durante 12 h. Para tal estudo, alíquotas da reação foram coletadas no tempo desejado e resfriadas a 77 K para posterior análise (FIGURA 53a e 53b). Em ambos os casos foram observados sinais de RPE similares e de baixíssima intensidade nos tempos de 1 e 2 h (reação com adição de  $H_2O$ ) e de 2 e 4 h (reação sem adição de  $H_2O$ ). Espécies de vanádio paramagnéticas geram valores de  $g < 2$ ; por razão de possuírem orbitais  $d$  com configuração eletrônica menor que semipreenchido<sup>73</sup>, logo, o valor de  $g$  maior que 2 sugere que estes sinais não sejam provenientes de espécies de vanádio(IV)

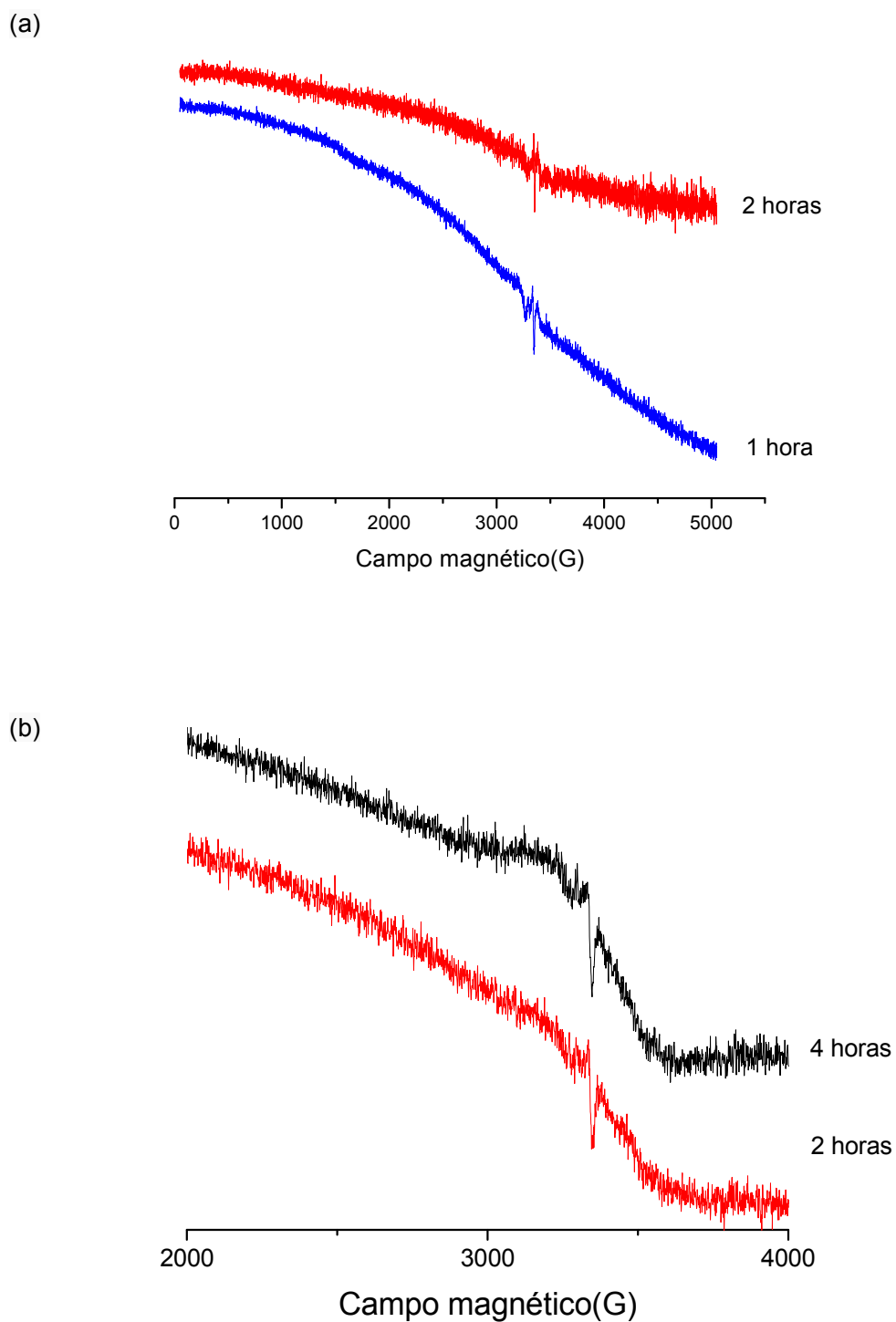


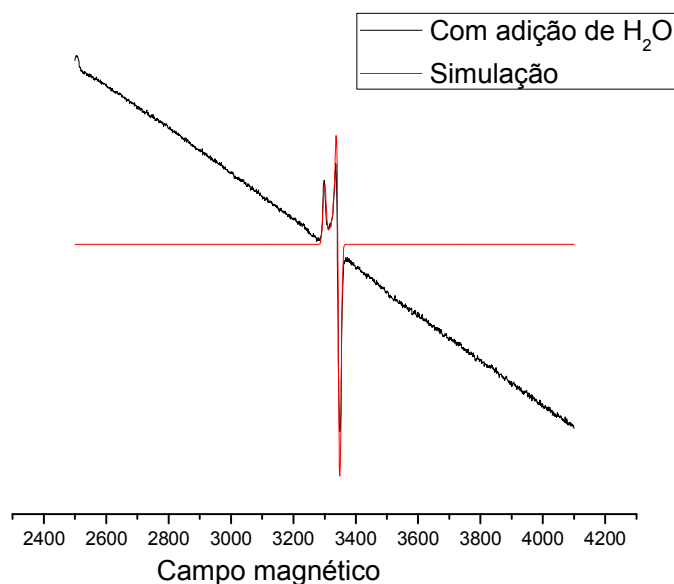
FIGURA 53- Espectros de RPE registrados foram a 77 K das reações com  $V_{15}$  na condição de catalisador : substrato : TBHP de 1:100:100 a 70 °C nas condições dos ensaios catalíticos (a) com adição de  $H_2O$  e (b) sem adição de  $H_2O$ .

Em paralelo foi realizada uma tentativa de acompanhar a reação de epoxidação por RMN de  $^{51}\text{V}$ , entretanto o experimento não foi realizado com sucesso devido à problemas técnicos no espectrômetro, o que acarretou na falta de homogeneização da solução por ausência de rotação na amostra.

#### 5.6.1.9. Reação direta do agente oxidante com o pré-catalisador $\text{V}_{15}$

Na tentativa de melhorar a relação sinal/ruído foi realizada uma reação direta em maior escala (1,0 mmol de vanádio para o  $\text{V}_{15}$  e 100 mmol para o TBHP) a 70 °C em tolueno nas condições com e sem adição de  $\text{H}_2\text{O}$  (FIGURAS 54a e 54b). Nos tempos em que foram observados os sinais na FIGURA 53 foram coletadas alíquotas da solução e as amostras foram congeladas em  $\text{N}_2$  líquido para posterior análise. As análises de RPE das duas misturas de reação geraram um sinal com perfil axial com  $g_{\parallel} = 2,033$  e  $g_{\perp} = 2,005$ , compatível com o descrito para a espécie radical superóxido  $\text{O}_2^-$  ligado a vanádio(V) com modo de ligação lateral, ou seja, coordenado pela ligação  $\bullet\text{O}-\text{OR}^{92}$ . A espécie superóxido também foi identificada na reação direta de catalisadores de vanadosilicatos imobilizados em suporte poroso com o hidroperóxido de *terc*-butila<sup>92</sup>.

(a)





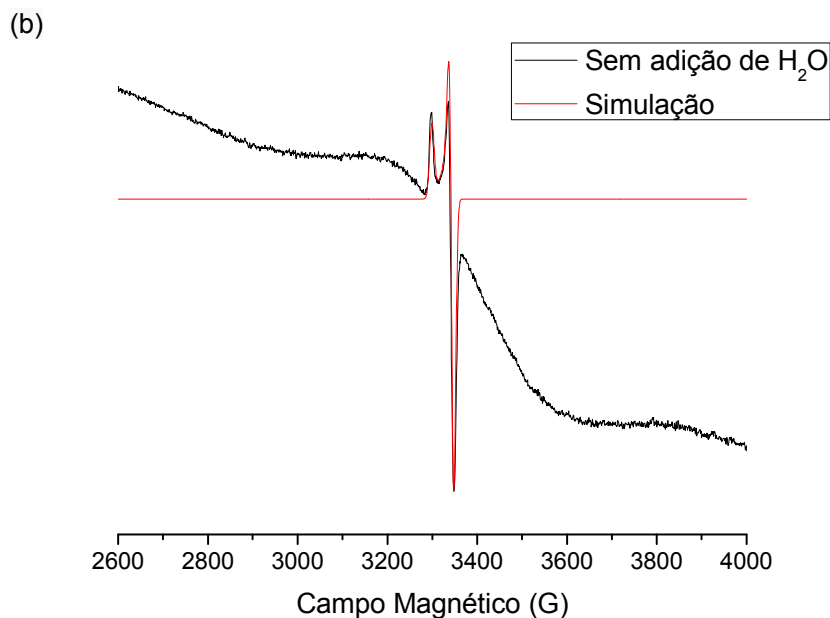


FIGURA 54- Reações diretas realizadas em maior escala (1,0 mmol de vanádio para o  $V_{15}$  e 100 mmol para o TBHP) sem adição do substrato: (a) com adição de  $H_2O$  e (b) sem adição de  $H_2O$  (direita) registrados a 77 K. Experimental em preto e simulações em vermelho.

A presença de um sinal alargado no espectro (FIGURA 54b) registrado pra a mistura de reação sem a adição de água indica que há a presença de espécies de vanádio(IV) ou de valência mista polinucleares no meio de reação, o que corrobora com o resultado de IV do sólido residual da reação<sup>17</sup>. Esta linha alargada não é observada para a reação com adição de água, que apresenta apenas o sinal da espécie superóxido ligado ao vanádio.

Ensaio preliminares das reações diretas com e sem a adição de água (1 mol de  $V_{15}$  : 100 mmol de TBHP) por RMN de  $^{51}V$  em tolueno/tolueno- $d^8$ , evidenciou que as espécies presentes em solução para ambas as reações são as mesmas, por esse motivo será mostrado somente o espectro da reação sem adição de água (FIGURA 55).

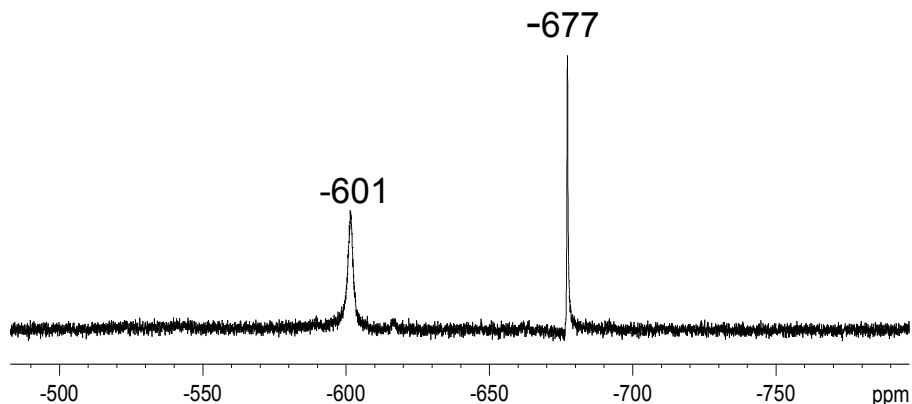
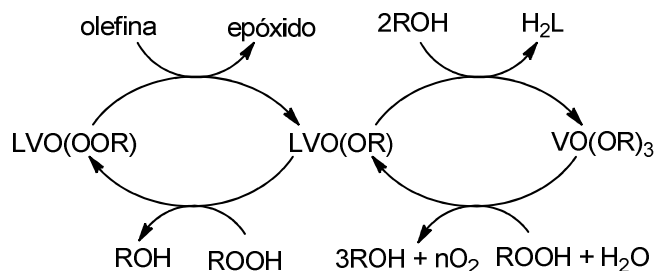


FIGURA 55- Espectro de  $^{51}\text{V}$  RMN em tolueno/tolueno- $d^8$  da reação direta  $\text{V}_{15} + \text{TBHP}$ .

Os espectros registrados apresentam um sinal alargado em -601 ppm ( $\Delta\nu_{1/2} = 229$  Hz) e um sinal estreito em -677 ppm ( $\Delta\nu_{1/2} = 48$  Hz), compatíveis com o deslocamento químico relatados para as espécies  $[\text{VO}(\text{OBut})_3]$  e  $[\text{VO}(\text{OBut})\text{L}_2]$  respectivamente, onde  $\text{L} = \text{O}^{2-}$  ou  $\text{O}_2^{2-93}$ . Essas espécies foram relatadas por Talsi *et al.* como produtos de decomposição da espécie ativa formada pela reação entre  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$  e TBHP na epoxidação homogênea do álcool alílico (ESQUEMA 8)<sup>93</sup>. O resultado sugere que a espécie formada em ambas as reações (com  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$  e com o  $\text{V}_{15}$ ) possa ser a mesma.



Onde:  $\text{L} = \text{O}^{2-}$  ou  $\text{O}_2^{2-}$ ;  $n = 1/2$  para  $\text{L} = \text{O}^{2-}$  e  $n = 0$  para  $\text{L} = \text{O}_2^{2-}$

ESQUEMA 8- Representação do consumo e regeneração do peroxovanadato e espécies subsequentes.

FONTE: Adaptado de Talsi (1993)<sup>93</sup>.

Novamente, nossos resultados suportam a hipótese da quebra, mesmo que parcial do polioxoânion de  $\text{V}_{15}$ , e que a lixiviação de centros de vanádio a partir do  $\text{V}_{15}$  causada pelo álcool peróxido seja responsável pela formação da espécie ativa no meio.

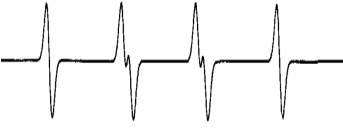
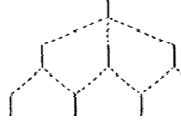
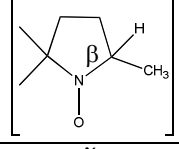
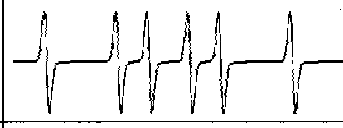
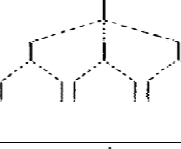
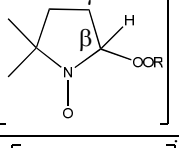
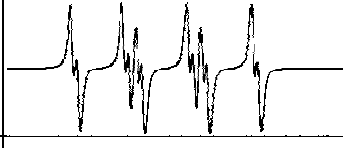

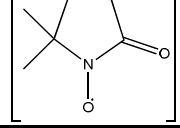
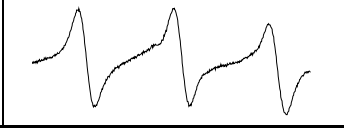
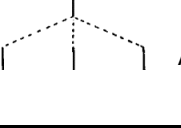
#### 5.6.2. Acompanhamento da reação de epoxidação por RPE usando um capturador de radical

Para investigar a natureza das espécies de oxigênio radicalares, geradas pelo oxidante TBHP na reação de epoxidação, novamente foram realizados experimentos empregando a condição otimizada para o **V**<sub>15</sub>, com a adição do capturador de radical 5,5-dimetil-pirrolina-N-óxido (DMPO). Também foram conduzidos experimentos com o pré-catalisador [VO(acac)<sub>2</sub>] e o substrato mais simples álcool alílico, visando permitir uma comparação dos resultados do **V**<sub>15</sub>, com outros relatados anteriormente para um sistema melhor compreendido<sup>94</sup>.

Embora a técnica de RPE seja bastante sensível, o tempo de meia vida das espécies radicalares em catálise é pequeno, então o DMPO foi adicionado em quantidade 10 vezes maior do que a de oxidante para garantir à formação de espécies passíveis de detecção.

O experimento com o DMPO torna-se informativo porque a reação do capturador de radical, com cada uma das prováveis espécies formadas, gera um produto que possui um padrão espectral diferente do outro. A TABELA 18 indica as espécies formadas pela reação do DMPO com as espécies radicalares de •OR, •CH<sub>3</sub> ou •OOR e seus respectivos padrões espectrais, destacando-se na última coluna, os acoplamentos hiperfinos e as intensidades relativas entre os sinais<sup>95,96</sup>.

TABELA 18– TABELA EVIDENCIANDO AS POSSÍVEIS ESPÉCIES FORMADAS PELO DMPO, SEUS PADRÕES ESPECTRAIS E O DESDOBRAMENTO DOS ACOPLAMENTOS HIPERFINOS

| Código                | Estrutura   | Sinal  | Acoplamentos  |
|-----------------------|---|--|---|
| DMPO/•OR              | $\beta$   |  | <br>$A_N \sim 1,50 \text{ mT}$<br>$A_{H-R} \approx A_N$                                |
| DMPO/•CH <sub>3</sub> |  |  | <br>$A_N \sim 1,4 \text{ mT}$<br>$A_{H-\beta} < A_N$                                   |
| DMPO/•OOR             |  |  | <br>$A_N \sim 1,4 \text{ mT}$<br>$A_{H-\beta} < A_N$<br>$A_{H-\gamma} \ll A_{H-\beta}$ |
| DMPOX                 |  |  | <br>$A_N \sim 1,37 \text{ mT}$   |

FONTE: Adaptado de Rosen (1984) Van Der Zee (1996) e Dojindo Molecular Technologies Inc.

95,96 ,97

Para a espécie DMPO/•OR são esperados 4 linhas com intensidades relativas próximas de 1:1:1:1 devido ao acoplamento hiperfino com valor próximos para os átomos de nitrogênio e o hidrogênio do carbono  $\beta$ . Já a espécie DMPO/•CH<sub>3</sub> apresenta um desdobramento de linhas de com intensidades relativas de 1:1:1:1:1:1 por causa do valor do acoplamento do hidrogênio do carbono  $\beta$  ser menor do que o com o nitrogênio.

A espécie com superóxido (DMPO/•OOH) apresenta além dos dois acoplamentos já mostrados para a espécie com radical metila, um terceiro acoplamento muito fraco com o hidrogênio do carbono  $\gamma$  gerando um espectro de 12 linhas.

A espécie DMPOX é formada pela oxidação da dimetilpirrolina 5,5-dimetil-pirrolina-N-óxido (DMPO). Essa espécie gera um tripleto (1:1:1) referente à interação hiperfina com o átomo de nitrogênio e foi encontrada nos espectros de todos os controles (ver abaixo), indicando que está espécie seja uma impureza da solução de DMPO<sup>98</sup>.

#### 5.6.2.1. Espectros de RPE dos controles das reações de epoxidação com DMPO

Nossos estudos foram iniciados pela avaliação do padrão espectral dos seguintes controles:

- DMPO aquoso em 100  $\mu\text{L}$  de tolueno
- Solução de TBHP com adição de 100  $\mu\text{L}$  de DMPO aquoso
- Solução do substrato em tolueno com adição de 100  $\mu\text{L}$  de DMPO aquoso
- Pré-catalisador em tolueno com a adição de 100  $\mu\text{L}$  de DMPO aquoso

Em todos os experimentos foi adicionado DMPO para verificar a existência de alguma espécie radicalar relevante em cada componente da reação de epoxidação. Os espectros foram normalizados pelo sinal do marcador de óxido de magnésio dopado com cromo em 352,25 mT, sinal mais intenso dos espectros apresentados na FIGURA 56.

Os espectros dos controles do DMPO, TBHP e substrato apresentaram o mesmo padrão para ambas as reações empregando  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ /álcool alílico e  $\text{V}_{15}$ /óleo e apresentaram somente o sinal da impureza DMPOX. Quando o pré-catalisador  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$  foi avaliado, o complexo apresentou somente sinais de DMPOX. Já o controle do  $\text{V}_{15}$  registrou as espécies de DMPOX,  $\text{DMPO}\cdot\text{OH}$  e  $\text{DMPO}\cdot\text{CH}_3$  de intensidade comparável com a do o marcador utilizado, no entanto ainda não foi possível racionalizar os fatores que levam à formação destas espécies.

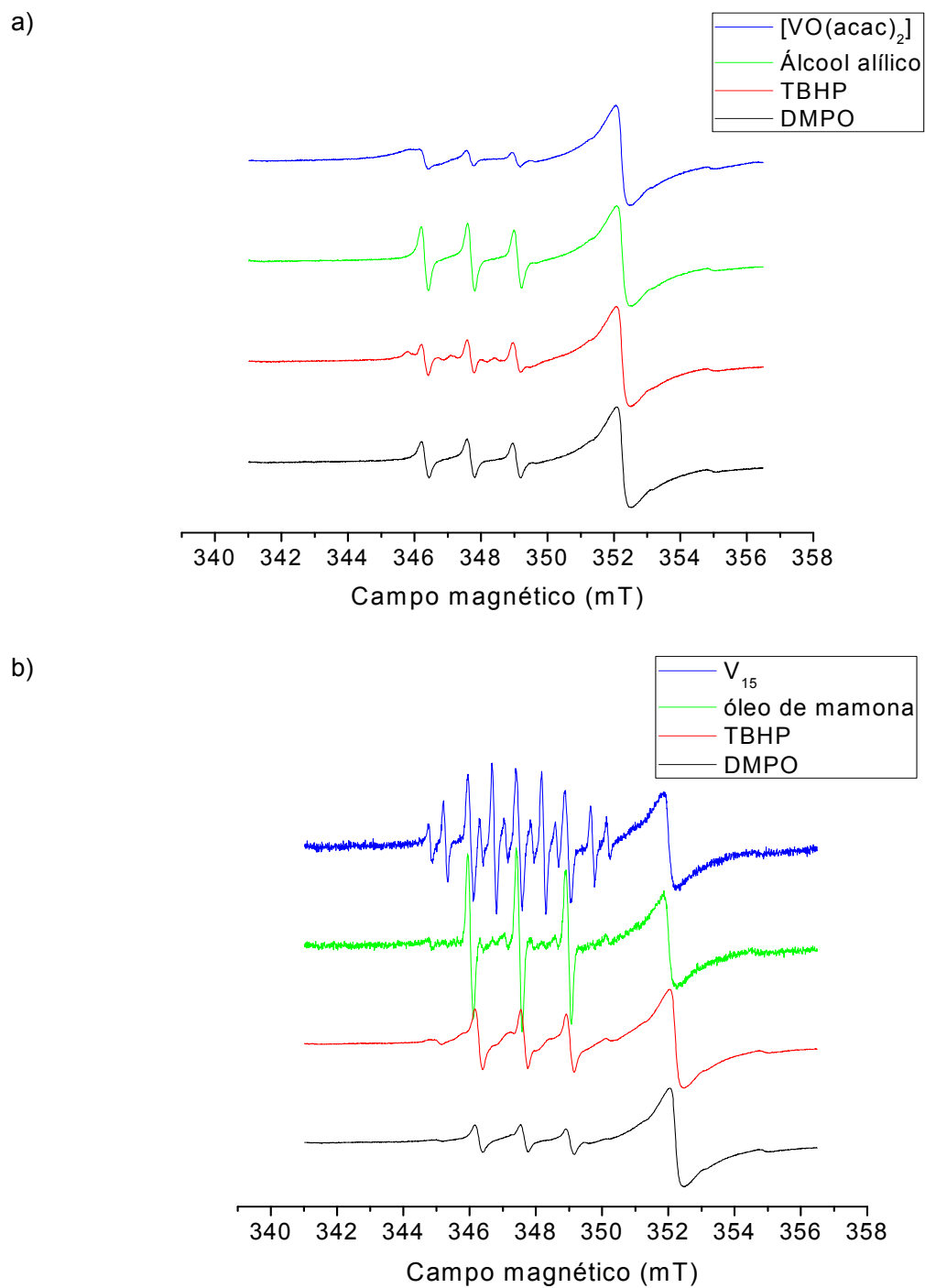


FIGURA 56- Espectros dos controles das reações com  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ /álcool alílico (a) e  $\text{V}_{15}$ /óleo de mamona (b).

### 5.6.2.2. Ensaio de epoxidação empregando o sistema modelo $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ /álcool alílico / TBHP

A reação de epoxidação de álcool alílico com o pré-catalisador  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$  no tempo zero até 15 min apresentou um padrão espectral característico da espécie  $\text{DMPO} \cdot \text{OOR}$ , que desapareceu após 30 min, surgindo um novo sinal característico da espécie  $\text{DMPO} \cdot \text{OR}$  (FIGURA 57).

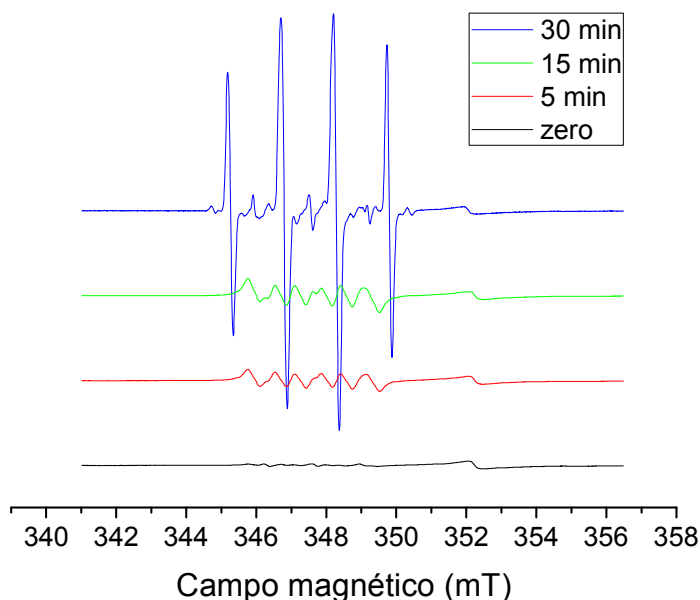
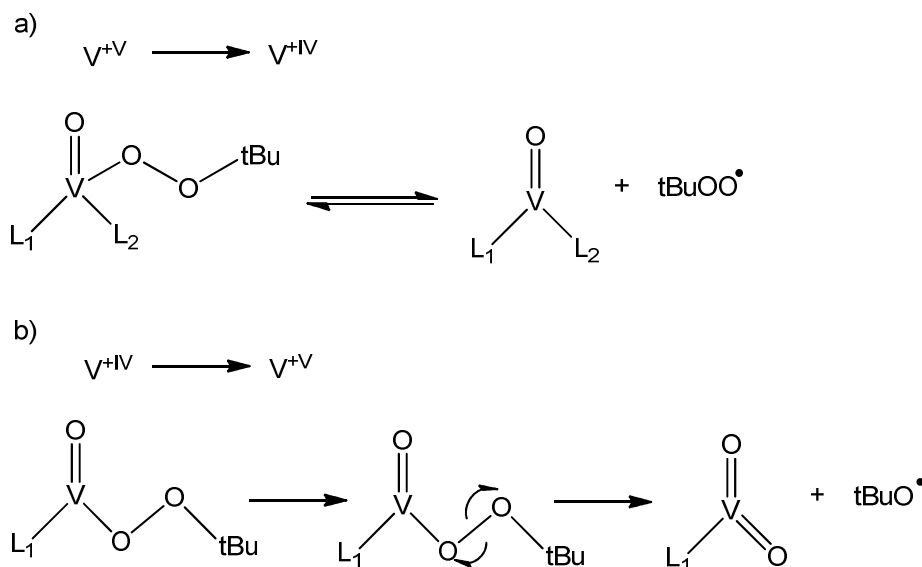


FIGURA 57- Espectros do acompanhamento de reação para o sistema  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$  e álcool alílico na presença de DMPO.

A formação das espécies  $\text{DMPO} \cdot \text{OOR}$  e  $\text{DMPO} \cdot \text{OR}$  foram propostas por Vandichel et al.<sup>99</sup> por estudos teóricos para o sistema o  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ /ciclohexeno/TBHP. Os autores demonstraram que vários mecanismos podem ocorrer em conjunto com o mecanismo de Sharpless e que vários caminhos de epoxidação secundários também poderiam ocorrer. A geração dos radicais foi proposta por reações de oxirredução envolvendo o vanádio e o TBHP (ESQUEMA 9).



ESQUEMA 9- Proposta para a geração das espécies radiculares •OOR e •OR.  
FONTE: Adaptado de Vandichel (2012)<sup>99</sup>.

A espécie DMPO/•OOR forma-se a partir da quebra homolítica entre a ligação V–OOR que libera o radical •OOR e reduz o  $V^{(V)} \rightarrow V^{(IV)}$ <sup>99</sup> (ESQUEMA 9a). A formação do radical •OR ocorre devido à quebra homolítica entre a ligação VO–OR da espécie perovanadato, causando a oxidação do  $V^{(IV)} \rightarrow V^{(V)}$  pela formação de um ligante oxo e a liberação do radical •OR ) (ESQUEMA 9b).

A formação dos radicais observados nos experimentos de acompanhamento de RPE com a adição de DMPO do sistema  $[VO(acac)_2]$ /álcool alílico/TBHP suportam as reações propostas por cálculos teóricos na reação do  $[VO(acac)_2]$  e TBHP.

### 5.6.2.3. Ensaio de epoxidação empregando o sistema $V_{15}$ / óleo de mamona / TBHP

A reação de  $V_{15}$ /óleo/TBHP foi acompanhada nos tempos que variaram de zero a 120 min (FIGURA 58). O espectro de RPE registrado no tempo inicial (zero min) mostra a superposição dos espectros dos controles para essa reação. Nos tempos de 5 até 15 min foi registrado a espécie DMPO/•OOR e em seguida o surgimento da espécie DMPO/•OR em 30 min, a qual aumentou de intensidade nos tempos de 60 e 120 min.



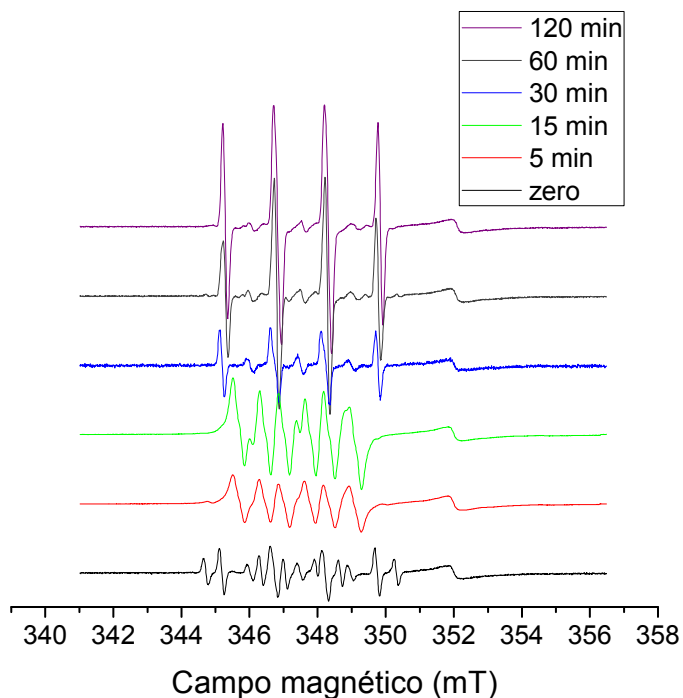


FIGURA 58- Espectros do acompanhamento de reação para o sistema  $V_{15}$  e óleo de mamona na presença de DMPO.

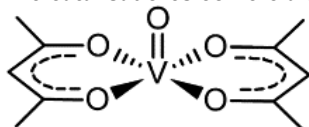
O mesmo padrão de evolução das espécies foi observado para o sistema  $[VO(acac)_2]$ /álcool alílico/TBHP, evidenciando que também ocorrem as reações de oxiredução para o pré-catalisador  $V_{15}$ . No entanto, ainda não se pode inferir inequivocamente sobre a natureza química da espécie (ou das espécies) de vanádio que realmente são ativas na catálise.

### 5.6.3. Estudos de epoxidação empregando outros oxocompostos de vanádio como pré-catalisadores

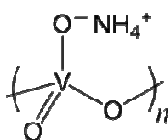
Os estudos comparativos do potencial catalítico do  $V_{15}$  com os polioxovanadatos preparados neste trabalho ( $[NH_4]_6[V_{10}O_{28}] \cdot 6H_2O$  ( $V_{10}$ ),  $[tma]_2[V_{10}O_{28}\{Mn(H_2O)_5\}_2] \cdot 2H_2O$  (**V-Mn-tma**) e  $[Gd(H_2O)_8]_2[V_{10}O_{28}] \cdot 9H_2O$  (**V-Gd**) e com os compostos comerciais  $[VO(acac)_2]$  e  $NH_4VO_3$  foram realizados na condição de metal : substrato : oxidante de 1:100:100 a 70 °C por 22 h. A estes estudos adicionou-se ainda um outro polioxovanadato de valência mista contendo iodeto como ânion central  $[tma]_4[V_{18}O_{42}I]$  ( $V_{18}$ ).

Apesar do tempo de reação de 12 h atingir o platô de conversão para o **V<sub>15</sub>** (FIGURA 47), os experimentos foram realizados em 22 h para tentar minimizar as possíveis diferenças de velocidades de reação dos outros oxocompostos de vanádio. As estruturas dos pré-catalisadores empregados estão apresentadas na FIGURA 59 e os resultados de conversão estão apresentados na TABELA 19 e nas FIGURAS 60 e 61.

**Pré-catalisadores comerciais**



[VO(acac)<sub>2</sub>]

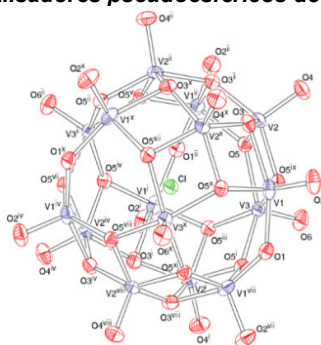


NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>

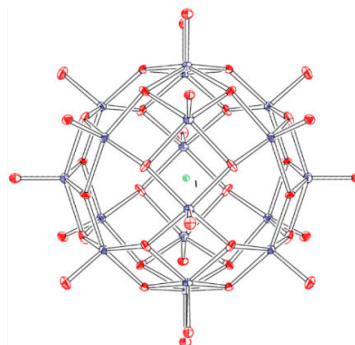


[Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]

**Pré-catalisadores pseudoesféricos de valência mista**

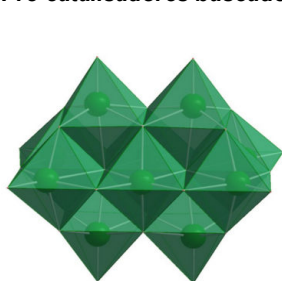


[tma]<sub>4</sub>[V<sub>15</sub>O<sub>36</sub>Cl]

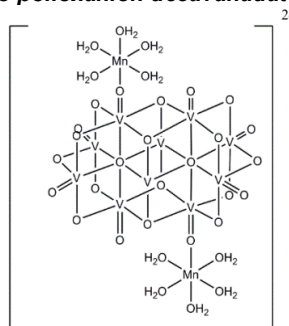


[tma]<sub>4</sub>[V<sub>18</sub>O<sub>42</sub>]

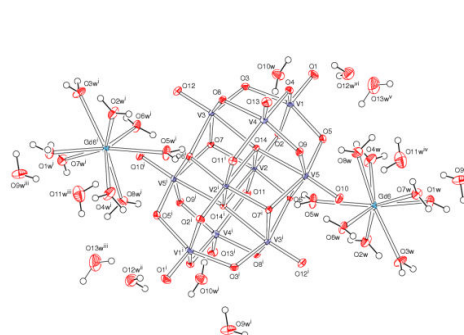
**Pré-catalisadores baseados no polioxânion decavanadato**



[NH<sub>4</sub>]<sub>6</sub>[V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>]·6H<sub>2</sub>O



[tma]<sub>2</sub>[V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>{Mn(OH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O



[Gd(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>]<sub>2</sub>[V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>]·9H<sub>2</sub>O

FIGURA 59- Estruturas dos pré-catalisadores avaliados na epoxidação de óleo de mamona. Os polioxovandatos [tma]<sub>2</sub>[V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>{Mn(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O (**V-Mn-tma**) e [Gd(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>]<sub>2</sub>[V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>]·9H<sub>2</sub>O (**V-Gd**) foram preparados neste trabalho (ver Seção 4.3.2 e 4.3.6).

TABELA 19– RESULTADOS DE CONVERSÃO DE EPOXIDAÇÃO DO ÓLEO DE MAMONA EMPREGANDO DIFERENTES PRÉ-CATALISADORES\*

| Composto   | Código                | Conversão (%)      |                    |
|--|-----------------------|--------------------|--------------------|
|  |                       | Sem adição de água | Com adição de água |
| $[\text{tma}]_4[\text{V}_{15}\text{O}_{36}\text{Cl}]$  | <b>V<sub>15</sub></b> | $88,18 \pm 1,69^a$ | $82,08 \pm 6,44$   |
| $[\text{tma}]_4[\text{V}_{18}\text{O}_{42}\text{I}]$   | <b>V<sub>18</sub></b> | $80,74 \pm 1,34$   | $83,10 \pm 1,50$   |
| $[\text{VO}(\text{acac})_2]$   |                       | $87,08 \pm 1,70$   | $85,55 \pm 2,22$   |
| $\text{NH}_4\text{VO}_3$   |                       | $2,85 \pm 0,30$    | $64,96 \pm 0,72$   |
| $[\text{NH}_4]_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$                            | <b>V<sub>10</sub></b> | $10,85 \pm 7,16$   | $85,17 \pm 1,47$   |
| $[\text{tma}]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}\{\text{Mn}(\text{OH})_2\}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | <b>V-Mn-tma</b>       | $16,15 \pm 4,54$   | $82,78 \pm 0,97$   |
| $[\text{Gd}(\text{OH})_2]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$                 | <b>V-Gd</b>           | $72,70 \pm 0,05$   | $86,79 \pm 3,18$   |
| $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6]$   |                       | 0                  | 0                  |

\* As reações foram feitas na condição de 1:100:100 (metal:substrato:oxidante) a 70 °C por 22 horas.

<sup>a</sup> Foi utilizado o teste Q para 6 amostras com intervalo de confiança de 90% para esse grupo de dados.

#### 5.6.3.1. Comparação dos ensaios catalíticos dos polioxovanadatos de valência mista com pré-catalisadores de vanádio(IV) e de vanádio(V)

Todos os compostos apresentaram atividade frente à epoxidação nas reações com adição de água atingindo conversões entre 60% e 88%. As espécies de valência mista **V<sub>15</sub>** e **V<sub>18</sub>** apresentaram resultado de conversão muito maiores que o  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (praticamente inativo na reação sem adição de água e resultados similares ao complexo mononuclear  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ ).

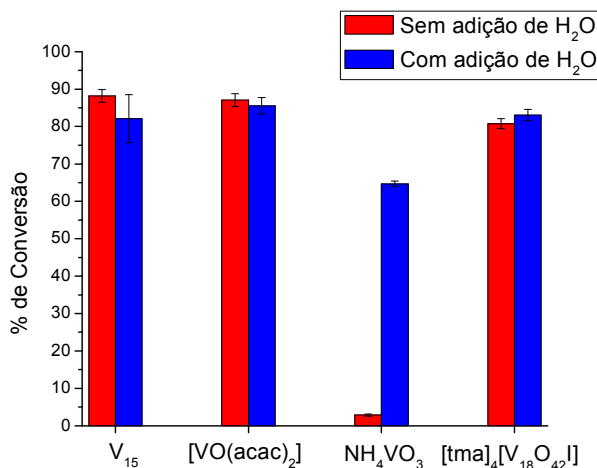


FIGURA 60- Gráficos que apresentam uma comparação entre os rendimentos de epoxidação do óleo de mamona obtidos com **V<sub>15</sub>**, [VO(acac)<sub>2</sub>], NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> e **V<sub>18</sub>**.

A comparação com o composto comercial [VO(acac)<sub>2</sub>] é necessária, pois ele é utilizado como pré-catalisador de epoxidação de olefinas contendo álcoois alílicos<sup>44</sup> e já foi avaliado para a epoxidação do óleo de mamona. Em nossos estudos, não houve diferença expressiva entre as conversões obtidas entre o **V<sub>15</sub>** e o [VO(acac)<sub>2</sub>], indicando uma possível vantagem frente ao pré-catalisador comercial, já que os estudos preliminares empregando o **V<sub>15</sub>** demonstraram a possibilidade de reuso do sólido, obtendo 68% ± 7 de epóxido no primeiro reuso e 21% ± 10 no segundo ciclo.

Uma desvantagem conhecida do pré-catalisador comercial [VO(acac)<sub>2</sub>] é a formação de ácido acético no meio reacional pela degradação do ligante acetilacetionato causada pelo oxidante. O ácido acético ataca o anel oxirânico causando a degradação do epóxido ao longo do tempo caso o óleo epóxido não seja purificado. Usar o **V<sub>15</sub>** como pré-catalisador é vantajoso porque o epóxido do óleo de mamona manteve-se estável por muito mais tempo. Após 28 dias o epóxido obtido pelo POV perde 20% do sinal referente ao anel oxirânico, enquanto o produto obtido pelo pré-catalisador comercial perde 40% (dados obtidos pela Maria Carolina)<sup>57</sup>.

### 5.6.3.2. Comparação dos ensaios catalíticos dos decavanadatos contendo um segundo metal com pré-catalisadores de vanádio(IV) e de vanádio(V)

Os vanadatos  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ,  $\text{V}_{10}$  e **V-Mn-tma** converteram menos de 20% da olefina ao epóxido nas reações sem adição de água. Essa dependência de água no meio reacional pode estar relacionada com uma menor facilidade de transferência de fase dos pré-catalisadores para o meio orgânico ou com a necessidade de quebra da estrutura polimérica do  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  e da estrutura polinuclear do ânion  $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$  (em que todos os vanádios são octaédricos, ou seja, coordenativamente saturados) para gerar as espécies peroxovanadatos cataliticamente ativos.

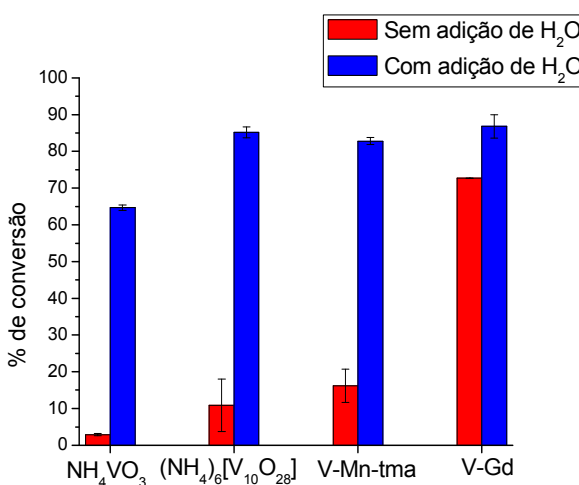


FIGURA 61-Comparação entre os rendimentos de epoxidação do óleo de mamona obtidos com os pré-catalisadores  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ,  $\text{V}_{10}$ , **V-Mn-tma** e **V-Gd**.

A hipótese de que a reação de epoxidação com estes pré-catalisadores se processe por uma via catalítica que envolve a quebra das estruturas polinucleares é reforçada pelos bons resultados de conversão obtidos nos ensaios com adição de água (condição que favorece a solubilização do  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  e do decavanadato para formar um equilíbrio que envolve múltiplas espécies com número de coordenação mais baixo e, portanto, mais susceptíveis a reação com o TBHP (equilíbrio discutido na FIGURA 3)<sup>11</sup>. Novamente os estudos espectroscópicos de RMN de  $^{51}\text{V}$  serão fundamentais para permitir uma maior avaliação e comparação da natureza química das espécies presentes nas soluções dos diferentes sistemas.

A similaridade dos resultados de conversão ao epóxido do  $\text{V}_{10}$  com o **V-Mn-tma** evidenciam que, ao contrário do esperado, a incorporação do complexo de

manganês(II) não aumentou o desempenho do POV e novamente apontam para a quebra da estrutura polinuclear na reação com a adição de H<sub>2</sub>O.

Dos compostos contendo o ânion decavanadato, o único que apresentou atividade catalítica sem a adição de H<sub>2</sub>O foi o **V-Gd**. O resultado sugere uma atividade do cátion [Gd(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>]<sup>3+</sup> ou a atuação do decavanadato como um iniciador reagindo com o TBHP e formando pré-ligantes alcóxidos pela decomposição do oxidante, assim podendo formar alcóxidos de gadolínio(III) que são bem conhecidos como catalisadores de reações de epoxidação enantioseletivas<sup>100</sup>. A segunda hipótese é a mais plausível tendo em vista que o composto [Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] não apresentou nenhuma atividade frente a epoxidação.

Os resultados de conversão ao epóxido do óleo de mamona pelos compostos testados estão de acordo com os estudos de Villa *et al.*<sup>58</sup> que utiliza o ânion decavanadato imobilizado em hidróxidos lamelares duplos na epoxidação do produto natural geraniol, obtendo uma conversão de 95% em tolueno/decano a 20 °C em 4 h de reação, empregando a razão de vanádio : substrato de 1:12. As menores conversões com os POVs estudados e a necessidade de condições mais drásticas neste trabalho podem ser atribuídas à maior complexidade do substrato em conjunto com a menor razão de vanádio:substrato aplicada.

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO

A síntese de decavanadatos e de seus derivados foi obtida com sucesso por uma rota racional de metodologia simples. Dentre os compostos contendo um segundo metal os de manganês(II) e gadolínio(III) são inéditos e os sais de manganês(II) foram os únicos que geraram polioxovanadatos com o decavanadato coordenado ao complexo. As razões para que a coordenação do POV ocorra ou não ao aquocomplexo ainda precisam ser esclarecidas.

A obtenção do ânion  $[V_{10}O_{28}\{Mn(H_2O)_5\}_2]^{2-}$  com os cátions tma e  $trisH^+$ , levou à obtenção de agregados similares, no entanto o empacotamento cristalino das diferentes espécies foram bem distintos.

O ânion  $[V_{10}O_{28}\{Mn(H_2O)_5\}_2]^{2-}$  manteve a estrutura em solução independente da concentração de vanádio e da temperatura estudada, mostrando-se mais robusto que os decavanadatos contendo o segundo metal como contraíon. Esta estabilidade pode estar relacionada com o mecanismo, já descrito na literatura, que descreve a decomposição do ânion decavanadato. Nesta estabilização o papel do manganês(II), através da ponte Mn–O–V, seria o de impedir a formação das espécies tetra- e hexanuclares em solução.

Os resultados de epoxidação do óleo de mamona são inéditos na literatura pois empregam polioxovanadatos, solúveis apenas em água, como pré-catalisadores eficientes para promover a epoxidação de uma olefina grande em meio pouco polar (tolueno - TBHP).

O sistema melhor estudado empregou o polioxovanadato  $[Me_4N]_6[V_{15}O_{36}Cl]$  (**V<sub>15</sub>**). Este POV mostrou-se bastante promissor levando a conversões de epóxido superiores a 80% em diferentes condições. Considerando os parâmetros avaliados, a condição otimizada para o **V<sub>15</sub>** é a que emprega uma proporção de pré-catalisador : substrato : oxidante de 1:100:100 a 70 °C por 12 h.

Os estudos com o **V<sub>15</sub>** sugerem que há a formação de espécies ativas em solução comparáveis com as espécies observadas para o sistema  $[VO(acac)_2]$ /álcool alílico, entretanto não há informações suficiente para determinar se a catálise é exclusivamente homogênea ou se o sólido **V<sub>15</sub>** também é ativo frente à epoxidação do óleo de mamona.

Ainda para o **V<sub>15</sub>**, os estudos espectroscópicos utilizando RPE indicam a presença do superóxido coordenado ao vanádio(V) no modo de ligação lateral. Os estudos adicionais utilizando RPE empregando o capturador de radical 5,5-dimetil-pirrolina-N-óxido (DMPO) detectaram as espécies DMPO/•OOR e DMPO/•OR suportam a proposta de Vandichel et al. da ocorrência de reações redox entre o vanádio e TBHP.

Os polioxovanadatos  $[tma]_2[V_{10}O_{28}\{Mn(H_2O)_5\}_2] \cdot 2H_2O$  e  $[Gd(H_2O)_8]_2[V_{10}O_{28}] \cdot 9H_2O$ , sintetizados neste trabalho, foram preliminarmente avaliados como pré-catalisadores da epoxidação do óleo de mamona empregando as condições previamente estabelecidas para o **V<sub>15</sub>**. Os resultados de conversão dos ensaios catalíticos envolvendo decavanadatos, com e sem a adição de água, foram controversos para os diferentes polioxovanadatos e sugerem uma via catalítica que envolve a quebra da estrutura polinuclear. Esta hipótese ainda precisará ser avaliada por ensaios utilizando técnicas espectroscópicas e os resultados comparados com os já obtidos para o **V<sub>15</sub>**.

O POV contendo gadolínio(III) como segundo metal apresentou-se mais interessante do que o contendo manganês(II). O  $[Gd(NO_3)_3] \cdot 6H_2O$  mostrou-se ineficaz para a epoxidação do óleo de mamona, um indicativo da necessidade do decavanadato para as boas conversões demonstradas para o composto **V-Gd**.

O POV  $[tma]_4[V_{18}O_{42}]$  apresentou atividade comparável ao do **V<sub>15</sub>**, o que torna interessante a síntese de novos POV com diferentes ânions encapsulados para a avaliação dessa classe de compostos.

O emprego de polioxovanadatos para a aplicação descrita acima é inédito na literatura. Esta aplicação combinada com a caracterização da natureza dos sólidos isolados após a catálise e da avaliação da natureza química das espécies presentes na solução dos ensaios catalíticos, tornam este trabalho singular dos demais descritos.



## 7. REFERÊNCIAS

- 1 BRUICE, P. Y. **Organic chemistry**. 4 Ed. ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2003.
- 2 SINADINOVIĆ-FIŠER, S.; JANKOVIĆ, M.; BOROTA, O. Epoxidation of castor oil with peracetic acid formed in situ in the presence of an ion exchange resin. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 62, p. 106-113, 2012.
- 3 AMMAM, M. Polyoxometalates: formation, structures, principal properties, main deposition methods and application in sensing. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, p. 6291-6312, 2013.
- 4 BORRÁS-ALMENAR, J. J. **Polyoxometalate Molecular Science**. Kluwer Academic, 2003.
- 5 OHLIN, C. A.; VILLA, E. M.; FETTINGER, J. C.; CASEY, W. H. Distinctly Different Reactivities of Two Similar Polyoxoniobates with Hydrogen Peroxide. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 47, p. 8251-8254, 2008.
- 6 CRANS, D. C.; BARUAH, B.; LEVINGER, N. E. Oxovanadates: a novel probe for studying lipid–water interfaces. **Biomedicine & Pharmacotherapy**, v. 60, p. 174-181, 2006.
- 7 HISKIA, A.; MYLONAS, A.; PAPAConstantinou, E. Comparison of the photoredox properties of polyoxometallates and semiconducting particles. **Chemical Society Reviews**, v. 30, p. 62-69, 2001.
- 8 LU, Y.-K.; XU, J.-Q.; YU, H.-H. Tris(piperazinedium) phosphatododeca-molybo(V,VI)phosphate. **Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online**, v. 66, p. m263-m264, 2010.
- 9 YU, H.-H.; ZHANG, X.; KONG, L.; XU, J.-Q. A new hybrid Dawson-type molybdenum arsenate derivative: (H<sub>2</sub>bpy)<sub>3</sub>[As<sub>2</sub>Mo<sub>18</sub>O<sub>62</sub>] (bpy = 4,4'-bipyridine). **Acta Crystallographica Section E**, v. 65, p. m1698-m1699, 2009.
- 10 HAYASHI, Y. Hetero and lacunary polyoxovanadate chemistry: Synthesis, reactivity and structural aspects. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 255, p. 2270-2280, 2011.
- 11 LIVAGE, J. Synthesis of polyoxovanadates via “chimie douce”. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 178–180, Part 2, p. 999-1018, 1998.
- 12 AURELIANO, M. Decavanadate: a journey in a search of a role. **Dalton Transactions**, p. 9093-9100, 2009.
- 13 ZHANG, C.-D.; LIU, S.-X.; GAO, B.; SUN, C.-Y.; XIE, L.-H.; YU, M.; PENG, J. Hybrid materials based on metal–organic coordination complexes and cage-like polyoxovanadate clusters: Synthesis, characterization and magnetic properties. **Polyhedron**, v. 26, p. 1514-1522, 2007.

- 14 CSÁNYI, L. J.; JÁKY, K.; DOMBI, G.; EVANICS, F.; DEZSŐ, G.; KÓTA, Z. Onium-decavanadate ion-pair complexes as catalysts in the oxidation of hydrocarbons by O<sub>2</sub>. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 195, p. 101-111, 2003.
- 15 MÜLLER, A.; SESSOLI, R.; KRICKEMEYER, E.; BÖGGE, H.; MEYER, J.; GATTESCHI, D.; PARDI, L.; WESTPHAL, J.; HOVEMEIER, K.; ROHLFING, R.; DÖRING, J.; HELLWEG, F.; BEUGHOLT, C.; SCHMIDTMANN, M. Polyoxovanadates: High-Nuclearity Spin Clusters with Interesting Host-Guest Systems and Different Electron Populations. Synthesis, Spin Organization, Magnetochemistry, and Spectroscopic Studies. **Inorganic Chemistry**, v. 36, p. 5239-5250, 1997.
- 16 PAVANI, K.; UPRETI, S.; RAMANAN, A. Two new polyoxovanadate clusters templated through cysteamine. **Journal of Chemical Sciences**, v. 118, p. 159-164, 2006.
- 17 NUNES, G. G.; BONATTO, A. C.; DE ALBUQUERQUE, C. G.; BARISON, A.; RIBEIRO, R. R.; BACK, D. F.; ANDRADE, A. V. C.; DE SA, E. L.; PEDROSA, F. D.; SOARES, J. F.; DE SOUZA, E. M. Synthesis, characterization and chemoprotective activity of polyoxovanadates against DNA alkylation. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 108, p. 36-46, 2012.
- 18 ISHAQUE KHAN, M.; AYESH, S.; DOEDENS, R. J.; YU, M.; O'CONNOR, C. J. Synthesis and characterization of a polyoxovanadate cluster representing a new topology. **Chemical Communications**, p. 4658-4660, 2005.
- 19 KHAN, M. I.; ZUBIETA, J.; TOSCANO, P. Protonation sites in a heteropolyvanadate of phosphorus: X-ray crystal structure of (Me<sub>3</sub>NH)<sub>4</sub>(NH<sub>4</sub>)[H<sub>4</sub>PV<sub>14</sub>O<sub>42</sub>]. **Inorganica Chimica Acta**, v. 193, p. 17-20, 1992.
- 20 TOUMI, S.; RATEL-RAMOND, N.; AKRICHE, S. Decavanadate Cage-like Cluster Templated by Organic Counter Cation: Synthesis, Characterization and Its Antimicrobial Effect Against Gram Positive E. Feacium. **Journal of Cluster Science**, v. 26, p. 1821-1831, 2015.
- 21 ZHOU, J.; LIU, X.; HU, F.; CHEN, R.; ZOU, H.; FU, W.; LIANG, G.; CHEN, Y. A novel 3-D chiral polyoxovanadate architecture based on breaking high symmetry of spherical [V<sub>15</sub>O<sub>36</sub>Cl]<sup>8-</sup> cluster. **CrystEngComm**, v. 15, p. 4593-4596, 2013.
- 22 CHAKRABARTY, S.; BANERJEE, R. Catalase-like activity of the polyoxovanadate anion [MnIVV<sub>13</sub>O<sub>38</sub>]<sup>7-</sup>: a mechanistic study. **Catalysis Science & Technology**, v. 2, p. 2224-2226, 2012.
- 23 GRAIA, M.; KSIKSI, R.; DRISS, A. Preparation and Characterization of [Zn(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>][Zn<sub>2</sub>V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub>] · 6H<sub>2</sub>O Single Crystals with a Novel Metallic Heteropolyoxoanion. **Journal of Chemical Crystallography**, v. 38, p. 855-859, 2008.
- 24 BARTOŠOVÁ, L.; PADĚLKOVÁ, Z.; RAKOVSKÝ, E.; SCHWENDT, P. Synthesis and crystal structure of two copper(II) complexes with coordinated decavanadate ion. **Polyhedron**, v. 31, p. 565-569, 2012.
- 25 KLISTINCOVA, L.; RAKOVSKY, E.; SCHWENDT, P. Bis[2-(2-hydroxyethyl)pyridinium] mu-decavanadato-bis[pentaaquamanganate(II)] tetrahydrate. **Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications**, v. 65, p. M97-M99, 2009.

- 26 WU, Q.; HAO, X.; FENG, X.; WANG, Y.; LI, Y.; WANG, E.; ZHU, X.; PAN, X. A hexa-{MnIII-Schiff-base}-decorated cyclic polyoxovanadate as photocatalyst for dye degradation. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 22, p. 137-140, 2012.
- 27 LIN, S.; WU, Q.; TAN, H.; WANG, E. A new organic-inorganic hybrid based on Mn-salen and decavanadate. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 64, p. 3661-3669, 2011.
- 28 RHULE, J. T.; HILL, C. L.; JUDD, D. A. Polyoxometalates in medicine. **Chemical Reviews**, v. 98, p. 327-357, 1998.
- 29 IVANOVA, S. Hybrid Organic-Inorganic Materials Based on Polyoxometalates and Ionic Liquids and Their Application in Catalysis. **ISRN Chemical Engineering**, v. 2014, p. 13, 2014.
- 30 MALDOTTI, A.; AMADELLI, R.; VARANI, G.; TOLLARI, S.; PORTA, F. Photocatalytic Processes with Polyoxotungstates - Oxidation of Cyclohexylamine. **Inorganic Chemistry**, v. 33, p. 2968-2973, 1994.
- 31 SUMLINER, J. M.; LV, H. J.; FIELDEN, J.; GELETII, Y. V.; HILL, C. L. Polyoxometalate Multi-Electron-Transfer Catalytic Systems for Water Splitting. **European Journal of Inorganic Chemistry**, p. 635-644, 2014.
- 32 REN, Y.; WANG, M.; CHEN, X.; YUE, B.; HE, H. Heterogeneous Catalysis of Polyoxometalate Based Organic-Inorganic Hybrids. **Materials**, v. 8, p. 1545, 2015.
- 33 MIZUNO, N.; YAMAGUCHI, K.; KAMATA, K. Molecular Design of Polyoxometalate-Based Compounds for Environmentally-Friendly Functional Group Transformations: From Molecular Catalysts to Heterogeneous Catalysts. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 15, p. 68-79, 2011.
- 34 ZHANG, C.; SRIVASTAVA, P.; ELLIS-GUARDIOLA, K.; LEWIS, J. C. Manganese terpyridine artificial metalloenzymes for benzylic oxygenation and olefin epoxidation. **Tetrahedron**, v. 70, p. 4245-4249, 2014.
- 35 SHIT, S.; SAHA, D.; SAHA, D.; ROW, T. N. G.; RIZZOLI, C. Azide/thiocyanate incorporated cobalt(III)-Schiff base complexes: Characterizations and catalytic activity in aerobic epoxidation of olefins. **Inorganica Chimica Acta**, v. 415, p. 103-110, 2014.
- 36 OLDROYD, R. D.; SANKAR, G.; THOMAS, J. M.; OZKAYA, D. Enhancing the performance of a supported titanium epoxidation catalyst by modifying the active center. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, p. 1849-1855, 1998.
- 37 ANTONOVA, N. S.; CARBÓ, J. J.; KORTZ, U.; KHOLDEEVA, O. A.; POBLET, J. M. Mechanistic Insights into Alkene Epoxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> by Ti- and other TM-Containing Polyoxometalates: Role of the Metal Nature and Coordination Environment. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, p. 7488-7497, 2010.
- 38 KHOLDEEVA, O. A.; TRUBITSINA, T. A.; MAKSIMOVSKAYA, R. I.; GOLOVIN, A. V.; NEIWERT, W. A.; KOLESOV, B. A.; LOPEZ, X.; POBLET, J. M. First isolated active titanium peroxo complex: Characterization and theoretical study. **Inorganic Chemistry**, v. 43, p. 2284-2292, 2004.

- 39 MIZUNO, N.; YAMAGUCHI, K. Polyoxometalate catalysts: toward the development of green H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-based epoxidation systems. **The Chemical Record**, v. 6, p. 12-22, 2006.
- 40 NAKAGAWA, Y.; KAMATA, K.; KOTANI, M.; YAMAGUCHI, K.; MIZUNO, N. Polyoxovanadometalate-Catalyzed Selective Epoxidation of Alkenes with Hydrogen Peroxide. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, p. 5136-5141, 2005.
- 41 CONTE, V.; COLETTI, A.; FLORIS, B.; LICINI, G.; ZONTA, C. Mechanistic aspects of vanadium catalysed oxidations with peroxides. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 255, p. 2165-2177, 2011.
- 42 HIRAO, T. Vanadium in Modern Organic Synthesis. **Chemical Reviews**, v. 97, p. 2707-2724, 1997.
- 43 TSUCHIDA, E.; OYAIZU, K. Oxovanadium(III–V) mononuclear complexes and their linear assemblies bearing tetradentate Schiff base ligands: structure and reactivity as multielectron redox catalysts. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 237, p. 213-228, 2003.
- 44 SHARPLESS, K. B.; MICHAELSON, R. C. High stereo- and regioselectivities in the transition metal catalyzed epoxidations of olefinic alcohols by tert-butyl hydroperoxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 95, p. 6136-6137, 1973.
- 45 KATSUKI, T.; SHARPLESS, K. B. The first practical method for asymmetric epoxidation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 102, p. 5974-5976, 1980.
- 46 SANKARANARAYANAN, S.; SRINIVASAN, K. Preparation of functionalized castor oil derivatives with tunable physical properties using heterogeneous acid and base catalysts. **RSC Advances**, v. 5, p. 50289-50297, 2015.
- 47 KÖCKRITZ, A.; MARTIN, A. Oxidation of unsaturated fatty acid derivatives and vegetable oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 110, p. 812-824, 2008.
- 48 Anuário Estatístico da Agroenergia, [www.agricultura.gov.br/arg\\_editor/anuario\\_agroenergia WEB\\_small.pdf](http://www.agricultura.gov.br/arg_editor/anuario_agroenergia_WEB_small.pdf), 05 de agosto de 2016
- 49 Foto óleo de mamona, [https://www.embrapa.br/bme\\_images/m/72040040m.jpg](https://www.embrapa.br/bme_images/m/72040040m.jpg), 05 de agosto de 2016
- 50 SINGH, A. K. Castor oil-based lubricant reduces smoke emission in two-stroke engines. **Industrial Crops and Products**, v. 33, p. 287-295, 2011.
- 51 Foto do óleo de mamona, <http://m.falconessentialoils.com/search.html?ss=castor%20oil>, 05 de agosto de 2016

- 52 CAMPANELLA, A.; BALTANAS, M. A.; CAPEL-SANCHEZ, M. C.; CAMPOS-MARTIN, J. M.; FIERRO, J. L. G. Soybean oil epoxidation with hydrogen peroxide using an amorphous Ti/SiO<sub>2</sub> catalyst. **Green Chemistry**, v. 6, p. 330-334, 2004.
- 53 RAHMAN, M.; BRAZEL, C. S. The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges. **Progress in Polymer Science**, v. 29, p. 1223-1248, 2004.
- 54 LATHI, P. S.; MATTIASSON, B. Green approach for the preparation of biodegradable lubricant base stock from epoxidized vegetable oil. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 69, p. 207-212, 2007.
- 55 HINTZE-BRÜNING, H. Proceedings of the European Symposium on Industrial Crops and Products Utilization of vegetable oils in coatings. **Industrial Crops and Products**, v. 1, p. 89-99, 1992.
- 56 RIOS, L.; ECHEVERRI, D.; CARDEÑO, F. Hydroxylation of vegetable oils using acidic resins as catalysts. **Industrial Crops and Products**, v. 43, p. 183-187, 2013.
- 57 CHAVES, M. C. **Avaliação da atividade catalítica de complexos de vanádio(III)-(V) na reação de epoxidação do óleo de mamona.** (Mestrado em - Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, 2013.
- 58 VILLA, A. L.; DE VOS, D. E.; VERPOORT, F.; SELS, B. F.; JACOBS, P. A. A Study of V-Pillared Layered Double Hydroxides as Catalysts for the Epoxidation of Terpenic Unsaturated Alcohols. **Journal of Catalysis**, v. 198, p. 223-231, 2001.
- 59 WANG, D.; KUNG, H. H.; BARTEAU, M. A. Identification of vanadium species involved in sequential redox operation of VPO catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 201, p. 203-213, 2000.
- 60 SHELDRICK, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. **Acta Crystallographica. Section C, Structural Chemistry**, v. 71, p. 3-8, 2015.
- 61 FARIAS, M. **Síntese, caracterização de catalisadores e estudo de suas atividades catalíticas na epoxidação de óleos vegetais.** (Mestrado em Química em - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.
- 62 BOGDANOVIC, G. A.; BOSNJAKOVIC-PAVLOVIC, N.; SPASOJEVIC-DE BIRÉ, A.; GHERMANI, N. E.; MIOC, U. Low temperature crystal structure, experimental atomic charges and electrostatic potential of ammonium decavanadate hexahydrate (NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>· 6H<sub>2</sub>O. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 72, p. 545-554, 2007.
- 63 BARISON, A.; PEREIRA DA SILVA, C. W.; CAMPOS, F. R.; SIMONELLI, F.; LENZ, C. A.; FERREIRA, A. G. A simple methodology for the determination of fatty acid composition in edible oils through <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. **Magnetic resonance in chemistry**, v. 48, p. 642-650, 2010.

- 64 STEINBOCK, O.; NEUMANN, B.; CAGE, B.; SALTIEL, J.; MULLER, S. C.; DALAL, N. S. A demonstration of principal component analysis for EPR spectroscopy: Identifying pure component spectra from complex spectra. **Analytical Chemistry**, v. 69, p. 3708-3713, 1997.
- 65 AURELIANO, M.; CRANS, D. C. Decavanadate ( ) and oxovanadates: Oxometalates with many biological activities. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 103, p. 536-546, 2009.
- 66 FRANCO, M. P.; RUDIGER, A. L.; SOARES, J. F.; NUNES, G. G.; HUGHES, D. L. Crystal structures of two decavanadates(V) with penta-aquamanganese(II) pendant groups: (NMe<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>{Mn(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>].5H<sub>2</sub>O and [NH<sub>3</sub>C(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>{Mn(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O. **Acta Crystallographica Section E**, v. 71, p. 146-150, 2015.
- 67 NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**. Wiley Online Library, 1986.
- 68 UDOMVECH, A.; KONGRAT, P.; PAKAWATCHAI, C.; PHETMUNG, H. Spectroscopy, thermal analysis and crystal structure of a novel diammonium bis[hexaaquazinc(II)] decavanadate tetrahydrate. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 17, p. 132-136, 2012.
- 69 LOPEZ, X.; CARBO, J. J.; BO, C.; POBLET, J. M. Structure, properties and reactivity of polyoxometalates: a theoretical perspective. **Chemical Society Reviews**, v. 41, p. 7537-7571, 2012.
- 70 LI, J. Electronic Structures,(dp)  $\pi$  Conjugation Effects, and Spectroscopic Properties of Polyoxometalates: M<sub>6</sub>O<sub>19</sub> 2-(M= Cr, Mo, W). **Journal of Cluster Science**, v. 13, p. 137-163, 2002.
- 71 REHDER, D. A survey of 51V NMR spectroscopy. **Bull. Magn. Reson**, v. 4, p. 3383, 1982.
- 72 MURMANN, R. K.; GIESE, K. Mechanism of oxygen-18 exchange between water and the vanadium (V) oxyanion: V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>. **Inorganic Chemistry**, v. 17, p. 1160-1166, 1978.
- 73 FRAISSARD, J.; LAPINA, O. **Magnetic resonance in colloid and interface science**. Springer Science & Business Media, 2012.
- 74 LUO, L.; ZENG, Y.; LI, L.; LUO, Z.; SMIRNOVA, T. I.; MAGGARD, P. A. Manganese–Vanadate Hybrids: Impact of Organic Ligands on Their Structures, Thermal Stabilities, Optical Properties, and Photocatalytic Activities. **Inorganic Chemistry**, v. 54, p. 7388-7401, 2015.
- 75 LING, I.; SOBOLEV, A. N.; ALIAS, Y.; RASTON, C. L. Micelle to extended multi-component bilayer systems involving decyl and dodecyl imidazolium and pyridinium cations. **CrystEngComm**, v. 15, p. 2888-2896, 2013.
- 76 BOŠNJAKOVIĆ-PAVLOVIĆ, N.; PREVOST, J.; SPASOJEVIĆ-DE BIRÉ, A. Crystallographic Statistical Study of Decavanadate Anion Based-Structures: Toward a Prediction of Noncovalent Interactions. **Crystal Growth & Design**, v. 11, p. 3778-3789, 2011.

- 77 STOCKHAUSE, S.; MEYER, G. Crystal structure of tetraaqua gadolinium trinitrate monohydrate,  $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . **Zeitschrift für Kristallographie-New Crystal Structures**, v. 212, p. 315-315, 1997.
- 78 SZYCZEWSKI, A.; KRZYMINIEWSKI, R.; LIS, S.; PIETRZAK, J.; ELBANOWSKI, M. EPR study of selected gadolinium complexes:  $\beta$ -diketonates and polycarboxylates. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 45, p. 935-938, 1995.
- 79 MIKHAILOVA, A.; DEDKOVA, V.; SHVOEVA, O.; SHCHERBAKOVA, Y. I.; EFIMOV, N.; UGOLKOVA, E.; GRECHNIKOV, A.; SAVVIN, S.; MININ, V. Gadolinium (III) complexation with modified polymers according to ESR data. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 59, p. 1485-1490, 2014.
- 80 IIDA, A.; OZEKI, T.  $\text{Cu}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CuNa}_4\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ . **Acta Crystallographica Section C**, v. 59, p. i41-i44, 2003.
- 81 SHAN, Y.; HUANG, S. D. Hydrothermal crystallization and X-ray structure determination of a new decavanadate with mixed cations  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]_2[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . **Journal of Chemical Crystallography**, v. 29, p. 93-97, 1999.
- 82 YERRA, S.; TRIPURAMALLU, B. K.; DAS, S. K. Decavanadate-based discrete compound and coordination polymer: Synthesis, crystal structures, spectroscopy and nano-materials. **Polyhedron**, v. 81, p. 147-153, 2014.
- 83 MESTIRI, I.; AYED, B.; HADDAD, A. Two Novel Compounds Built Up of Decavanadate Clusters and Transition-Metal Complexes: Synthesis and Structure. **Journal of Cluster Science**, v. 24, p. 85-96, 2013.
- 84 LEE, U.; JUNG, Y.-H.; JOO, H.-C. Dipotassium bis[hexaaquacobalt(II)] decavanadate tetrahydrate. **Acta Crystallographica Section E**, v. 59, p. i72-i74, 2003.
- 85 PUTREVU, N. R.; DOEDENS, R. J.; KHAN, M. I. Decavanadate with a novel coordination complex: Synthesis and characterization of  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NH}_3)]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . **Inorganic Chemistry Communications**, v. 38, p. 5-7, 2013.
- 86 RUHLMANN, L.; SCHAMING, D. **Trends in Polyoxometalates Research**. Nova Science Publishers Incorporated, 2015.
- 87 DUNAND, F. A.; HELM, L.; MERBACH, A. E. SOLVENT EXCHANGE ON METAL IONS. In: (Ed.). **Advances in Inorganic Chemistry**. Academic Press, 2003. p. 1-69.
- 88 ATKINS, P. **Shriver and Atkins' inorganic chemistry**. Oxford University Press, USA, 2010.
- 89 MÜLLER, A.; REUTER, H.; DILLINGER, S. Supramolecular Inorganic Chemistry: Small Guests in Small and Large Hosts. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 34, p. 2328-2361, 1995.
- 90 KATO, R.; KOBAYASHI, A.; SASAKI, Y. The heteropolyvanadate of phosphorus. Crystallographic and NMR studies. **Inorganic Chemistry**, v. 21, p. 240-246, 1982.

- 91 WANG, D.; ZHANG, W.; GRÜNING, K.; REHDER, D. Inorganic/organic hybrid salts derived from polyoxovanadates and macrocyclic ( $O \times N_2$ ) cations. **Journal of molecular structure**, v. 656, p. 79-91, 2003.
- 92 SHETTI, V. N.; RANI, M. J.; SRINIVAS, D.; RATNASAMY, P. Chemoselective Alkane Oxidation by Superoxo-Vanadium(V) in Vanadosilicate Molecular Sieves. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 677-679, 2006.
- 93 TALSI, E. P.; CHINAKOV, V. D.; BABENKO, V. P.; ZAMARAEV, K. I. Role of vanadium alkylperoxo complexes in epoxidation of cyclohexene and oxidation of cyclohexane by organic hydroperoxides in the presence of bis (acetylacetonato)vanadyl. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 81, p. 235-254, 1993.
- 94 DOS SANTOS NUNES, M. R.; MARTINELLI, M.; PEDROSO, M. M. Epoxidação do óleo de mamona e derivados empregando o sistema catalítico VO (acac) 2/TBHP. **Quim. Nova**, v. 31, p. 818-821, 2008.
- 95 ROSEN, G. M.; RAUCKMAN, E. J. [23] Spin trapping of superoxide and hydroxyl radicals. **Methods in enzymology**, v. 105, p. 198-209, 1984.
- 96 VAN DER ZEE, J.; BARR, D. P.; MASON, R. P. ESR spin trapping investigation of radical formation from the reaction between hematin and tert-butyl hydroperoxide. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 20, p. 199-206, 1996.
- 97 EPR Spin Trapping of Free Radicals with DMPO (5,5-Dimethyl-1-Pyrroline N-oxide) and BMPO (5-Tert-Butoxycarbonyl-5-Methyl-1-Pyrroline N-oxide), <https://www.dojindo.com/Shared/Protocol/SpinTrapApplication.pdf>, 05 de agosto de 2016
- 98 STAN, S. D.; DAESCHEL, M. A. 5, 5-Dimethyl-2-pyrrolidone-N-oxyl formation in electron spin resonance studies of electrolyzed NaCl solution using 5, 5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide as a spin trapping agent. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 53, p. 4906-4910, 2005.
- 99 VANDICHEL, M.; LEUS, K.; VAN DER VOORT, P.; WAROQUIER, M.; VAN SPEYBROECK, V. Mechanistic insight into the cyclohexene epoxidation with VO(acac)<sub>2</sub> and tert-butyl hydroperoxide. **Journal of Catalysis**, v. 294, p. 1-18, 2012.
- 100 CHEN, R.; QIAN, C.; DE VRIES, J. G. Highly efficient enantioselective epoxidation of  $\alpha$ ,  $\beta$ -enones catalyzed by cheap chiral lanthanum and gadolinium alkoxides. **Tetrahedron**, v. 57, p. 9837-9842, 2001.



# ANEXO 1 – TABELA CRISTALOGRÁFICA DE V-Mn-tma

## Crystal data

$(C_4H_{12}N)_2 \cdot [Mn_2V_{10}O_{28}(H_2O)_{10}] \cdot 5H_2O$   $F(000) = 1480$

$M_r = 1485.81$

$D_x = 2.201 \text{ Mg m}^{-3}$

Monoclinic,  $I2/m$

Mo  $K\alpha$  radiation,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$

$a = 13.2434 (7) \text{ \AA}$

Cell parameters from 9256 reflections

$b = 9.6402 (5) \text{ \AA}$

$\theta = 3.1\text{--}28.3^\circ$

$c = 17.7628 (13) \text{ \AA}$

$\mu = 2.64 \text{ mm}^{-1}$

$\beta = 98.626 (2)^\circ$

$T = 292 \text{ K}$

$V = 2242.1 (2) \text{ \AA}^3$

Prism, yellow

$Z = 2$

$0.48 \times 0.38 \times 0.15 \text{ mm}$

## Data collection

Bruker D8 Venture/Photon 100

CMOS

2953 independent reflections

diffractometer

Radiation source: fine-focus sealed tube

2752 reflections with  $I > 2\sigma(I)$

Graphite monochromator

$R_{\text{int}} = 0.025$

Detector resolution:  $10.4167 \text{ pixels mm}^{-1}$

$\theta_{\text{max}} = 28.4^\circ$ ,  $\theta_{\text{min}} = 3.1^\circ$

$\phi$  and  $\omega$  scans

$h = -17 \rightarrow 17$

Absorption correction: multi-scan (*SADABS*; Bruker, 2012)

$k = -12 \rightarrow 12$

$T_{\text{min}} = 0.562$ ,  $T_{\text{max}} = 0.746$

$l = -23 \rightarrow 23$

81983 measured reflections

## Refinement

Refinement on  $F^2$

Primary atom site location: structure-invariant direct methods

Least-squares matrix: full

Secondary atom site location: difference Fourier map

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.020$

Hydrogen site location: mixed

$wR(F^2) = 0.060$

H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement

$S = 1.09$

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0329P)^2 + 2.2668P]$

where  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

2953 reflections

$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.001$

194 parameters

$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.58 \text{ e \AA}^{-3}$

0 restraints

$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.34 \text{ e \AA}^{-3}$

## Special details

**Geometry.** All e.s.d.'s (except the e.s.d. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell e.s.d.'s are taken into account individually in the estimation of e.s.d.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between e.s.d.'s in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell e.s.d.'s is used for estimating e.s.d.'s involving l.s. planes.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )

|      | <i>x</i>     | <i>y</i>     | <i>z</i>     | $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$ | Occ. (<1) |
|------|--------------|--------------|--------------|----------------------------------|-----------|
| Mn1  | 0.23106 (3)  | 0.5000       | 0.18528 (2)  | 0.02403 (8)                      |           |
| V2   | 0.32741 (2)  | 0.5000       | 0.39643 (2)  | 0.01725 (8)                      |           |
| V3   | 0.5000       | 0.66921 (3)  | 0.5000       | 0.01425 (8)                      |           |
| V4   | 0.54714 (3)  | 0.5000       | 0.35620 (2)  | 0.01948 (8)                      |           |
| V5   | 0.28084 (2)  | 0.65841 (2)  | 0.54017 (2)  | 0.02209 (7)                      |           |
| O1   | 0.15020 (19) | 0.5000       | 0.07177 (11) | 0.0480 (6)                       |           |
| O2   | 0.13101 (10) | 0.32849 (12) | 0.20645 (7)  | 0.0293 (2)                       |           |
| O3   | 0.33574 (10) | 0.33360 (12) | 0.15931 (7)  | 0.0310 (3)                       |           |
| O4   | 0.28574 (12) | 0.5000       | 0.30500 (8)  | 0.0253 (3)                       |           |
| O5   | 0.50366 (14) | 0.5000       | 0.26708 (8)  | 0.0328 (4)                       |           |
| O6   | 0.25845 (7)  | 0.36038 (10) | 0.43170 (6)  | 0.0223 (2)                       |           |
| O7   | 0.44883 (7)  | 0.62838 (10) | 0.39540 (5)  | 0.01665 (18)                     |           |
| O8   | 0.64321 (8)  | 0.36184 (11) | 0.36540 (5)  | 0.0230 (2)                       |           |
| O9   | 0.40458 (10) | 0.5000       | 0.51485 (7)  | 0.0153 (2)                       |           |
| O10  | 0.20825 (11) | 0.5000       | 0.54989 (9)  | 0.0257 (3)                       |           |
| O11  | 0.40317 (7)  | 0.77369 (10) | 0.51675 (5)  | 0.02001 (19)                     |           |
| O12  | 0.20299 (9)  | 0.78080 (13) | 0.55243 (7)  | 0.0365 (3)                       |           |
| H1A  | 0.1272 (17)  | 0.437 (2)    | 0.0491 (13)  | 0.053 (7)*                       |           |
| H2A  | 0.1052 (16)  | 0.285 (2)    | 0.1767 (12)  | 0.038 (6)*                       |           |
| H2B  | 0.1397 (15)  | 0.285 (2)    | 0.2440 (13)  | 0.038 (6)*                       |           |
| H3A  | 0.3060 (19)  | 0.283 (3)    | 0.1339 (14)  | 0.053 (7)*                       |           |
| H3B  | 0.392 (2)    | 0.359 (3)    | 0.1441 (17)  | 0.087 (10)*                      |           |
| N1   | 0.85954 (17) | 0.5000       | 0.23196 (11) | 0.0348 (4)                       |           |
| C10  | 0.9084 (2)   | 0.5000       | 0.16133 (14) | 0.0373 (5)                       |           |
| H10A | 0.8883       | 0.4181       | 0.1321       | 0.056*                           | 0.5       |
| H10B | 0.8870       | 0.5807       | 0.1315       | 0.056*                           | 0.5       |
| H10C | 0.9813       | 0.5011       | 0.1750       | 0.056*                           |           |
| C11  | 0.8902 (2)   | 0.3739 (2)   | 0.27733 (14) | 0.0706 (8)                       |           |
| H11A | 0.8699       | 0.2930       | 0.2473       | 0.106*                           |           |
| H11B | 0.9630       | 0.3735       | 0.2920       | 0.106*                           |           |
| H11C | 0.8577       | 0.3735       | 0.3221       | 0.106*                           |           |
| C12  | 0.7469 (3)   | 0.5000       | 0.2091 (2)   | 0.0895 (16)                      |           |

|      |             |             |             |             |            |
|------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|
| H12A | 0.7269      | 0.4184      | 0.1797      | 0.134*      | 0.5        |
| H12B | 0.7142      | 0.5007      | 0.2539      | 0.134*      |            |
| H12C | 0.7270      | 0.5810      | 0.1791      | 0.134*      | 0.5        |
| O13  | 0.5022 (2)  | 0.3567 (5)  | 0.0856 (2)  | 0.1752 (17) |            |
| O14A | 0.5000      | 0.0973 (14) | 0.0000      | 0.143 (14)  | 0.280 (18) |
| O14B | 0.4760 (18) | 0.0000      | 0.0562 (15) | 0.158 (18)  | 0.220 (18) |

Atomic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )

|      | $U^{11}$     | $U^{22}$     | $U^{33}$     | $U^{12}$    | $U^{13}$      | $U^{23}$     |
|------|--------------|--------------|--------------|-------------|---------------|--------------|
| Mn1  | 0.03393 (17) | 0.01631 (15) | 0.01903 (15) | 0.000       | −0.00521 (12) | 0.000        |
| V2   | 0.01907 (15) | 0.01704 (15) | 0.01409 (15) | 0.000       | −0.00259 (11) | 0.000        |
| V3   | 0.01883 (15) | 0.01043 (13) | 0.01303 (14) | 0.000       | 0.00088 (10)  | 0.000        |
| V4   | 0.02432 (16) | 0.02264 (17) | 0.01183 (14) | 0.000       | 0.00388 (11)  | 0.000        |
| V5   | 0.02267 (12) | 0.01995 (13) | 0.02474 (13) | 0.00444 (9) | 0.00709 (9)   | −0.00058 (9) |
| O1   | 0.0908 (17)  | 0.0167 (8)   | 0.0266 (9)   | 0.000       | −0.0232 (9)   | 0.000        |
| O2   | 0.0407 (6)   | 0.0190 (5)   | 0.0250 (6)   | −0.0052 (4) | −0.0054 (5)   | −0.0005 (4)  |
| O3   | 0.0325 (6)   | 0.0240 (5)   | 0.0345 (6)   | −0.0022 (5) | −0.0016 (5)   | −0.0062 (5)  |
| O4   | 0.0290 (7)   | 0.0270 (8)   | 0.0168 (6)   | 0.000       | −0.0066 (5)   | 0.000        |
| O5   | 0.0423 (9)   | 0.0413 (9)   | 0.0144 (7)   | 0.000       | 0.0030 (6)    | 0.000        |
| O6   | 0.0219 (5)   | 0.0214 (5)   | 0.0223 (5)   | −0.0047 (4) | −0.0010 (4)   | −0.0013 (4)  |
| O7   | 0.0214 (4)   | 0.0149 (4)   | 0.0128 (4)   | 0.0009 (3)  | −0.0001 (3)   | 0.0016 (3)   |
| O8   | 0.0285 (5)   | 0.0222 (5)   | 0.0195 (4)   | 0.0022 (4)  | 0.0078 (4)    | −0.0029 (4)  |
| O9   | 0.0191 (6)   | 0.0138 (6)   | 0.0128 (6)   | 0.000       | 0.0011 (5)    | 0.000        |
| O10  | 0.0216 (7)   | 0.0268 (7)   | 0.0301 (8)   | 0.000       | 0.0082 (6)    | 0.000        |
| O11  | 0.0256 (5)   | 0.0141 (4)   | 0.0202 (4)   | 0.0030 (4)  | 0.0031 (4)    | −0.0001 (3)  |
| O12  | 0.0341 (6)   | 0.0312 (6)   | 0.0458 (7)   | 0.0121 (5)  | 0.0113 (5)    | −0.0029 (5)  |
| N1   | 0.0484 (12)  | 0.0300 (10)  | 0.0304 (10)  | 0.000       | 0.0201 (9)    | 0.000        |
| C10  | 0.0470 (14)  | 0.0381 (13)  | 0.0311 (12)  | 0.000       | 0.0204 (10)   | 0.000        |
| C11  | 0.128 (2)    | 0.0406 (12)  | 0.0531 (13)  | 0.0137 (13) | 0.0449 (15)   | 0.0168 (10)  |
| C12  | 0.051 (2)    | 0.153 (5)    | 0.071 (3)    | 0.000       | 0.0329 (19)   | 0.000        |
| O13  | 0.0805 (18)  | 0.238 (4)    | 0.220 (4)    | 0.022 (2)   | 0.064 (2)     | 0.065 (3)    |
| O14A | 0.027 (5)    | 0.059 (8)    | 0.33 (4)     | 0.000       | −0.022 (10)   | 0.000        |
| O14B | 0.101 (15)   | 0.21 (4)     | 0.135 (19)   | 0.000       | −0.077 (14)   | 0.000        |

Geometric parameters ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ )

|                     |             |                      |             |
|---------------------|-------------|----------------------|-------------|
| Mn1—O1              | 2.1365 (18) | V5—O10               | 1.8264 (8)  |
| Mn1—O4              | 2.1412 (14) | V5—O8 <sup>iii</sup> | 1.8322 (10) |
| Mn1—O2              | 2.1863 (12) | V5—O6 <sup>i</sup>   | 1.9136 (10) |
| Mn1—O2 <sup>i</sup> | 2.1863 (12) | V5—O11               | 2.0579 (10) |
| Mn1—O3              | 2.2136 (12) | V5—O9                | 2.3326 (10) |
| Mn1—O3 <sup>i</sup> | 2.2136 (12) | V5—V5 <sup>i</sup>   | 3.0543 (5)  |

|                                      |             |   |              |
|--------------------------------------|-------------|---|--------------|
| V2—O4                                | 1.6350 (14) | V5—V4 <sup>iii</sup>                    | 3.1068 (4)   |
| V2—O6                                | 1.7916 (10) | O1—H1A                                  | 0.76 (2)     |
| V2—O6 <sup>i</sup>                   | 1.7916 (10) | O2—H2A                                  | 0.72 (2)     |
| V2—O7 <sup>i</sup>                   | 2.0314 (10) | O2—H2B                                  | 0.78 (2)     |
| V2—O7                                | 2.0314 (10) | O3—H3A                                  | 0.74 (3)     |
| V2—O9                                | 2.1964 (12) | O3—H3B                                  | 0.87 (3)     |
| V2—V4                                | 3.0988 (5)  | O6—V5 <sup>i</sup>                      | 1.9137 (10)  |
| V2—V5                                | 3.1152 (4)  | O8—V5 <sup>iii</sup>                    | 1.8322 (10)  |
| V2—V5 <sup>i</sup>                   | 3.1153 (4)  | O9—V3 <sup>iii</sup>                    | 2.1041 (9)   |
| V3—O11                               | 1.6917 (10) | O9—V4 <sup>iii</sup>                    | 2.2840 (12)  |
| V3—O11 <sup>ii</sup>                 | 1.6918 (10) | O9—V5 <sup>i</sup>                      | 2.3327 (10)  |
| V3—O7                                | 1.9205 (9)  | O10—V5 <sup>i</sup>                     | 1.8264 (8)   |
| V3—O7 <sup>ii</sup>                  | 1.9205 (9)  | N1—C11 <sup>i</sup>                     | 1.481 (2)    |
| V3—O9                                | 2.1041 (9)  | N1—C11                                  | 1.481 (2)    |
| V3—O9 <sup>iii</sup>                 | 2.1041 (9)  | N1—C12                                  | 1.486 (4)    |
| V3—V5                                | 3.0928 (3)  | N1—C10                                  | 1.496 (3)    |
| V3—V5 <sup>ii</sup>                  | 3.0928 (3)  | C10—H10A                                | 0.9600       |
| V4—O5                                | 1.6013 (15) | C10—H10B                                | 0.9600       |
| V4—O8 <sup>i</sup>                   | 1.8322 (10) | C10—H10C                                | 0.9600       |
| V4—O8                                | 1.8322 (10) | C11—H11A                                | 0.9600       |
| V4—O7                                | 1.9959 (10) | C11—H11B                                | 0.9600       |
| V4—O7 <sup>i</sup>                   | 1.9959 (10) | C11—H11C                                | 0.9600       |
| V4—O9 <sup>iii</sup>                 | 2.2840 (12) | C12—H12A                                | 0.9600       |
| V4—V5 <sup>ii</sup>                  | 3.1069 (4)  | C12—H12B                                | 0.9600       |
| V4—V5 <sup>iii</sup>                 | 3.1069 (4)  | C12—H12C                                | 0.9600       |
| V5—O12                               | 1.6030 (11) |   |              |
| O1—Mn1—O4                            | 169.83 (9)  | O5—V4—V5 <sup>iii</sup>                 | 135.13 (5)   |
| O1—Mn1—O2                            | 86.07 (6)   | O8 <sup>i</sup> —V4—V5 <sup>iii</sup>   | 82.35 (3)    |
| O4—Mn1—O2                            | 87.28 (4)   | O8—V4—V5 <sup>iii</sup>                 | 32.02 (3)    |
| O1—Mn1—O2 <sup>i</sup>               | 86.07 (6)   | O7—V4—V5 <sup>iii</sup>                 | 123.83 (3)   |
| O4—Mn1—O2 <sup>i</sup>               | 87.28 (4)   | O7 <sup>i</sup> —V4—V5 <sup>iii</sup>   | 86.97 (3)    |
| O2—Mn1—O2 <sup>i</sup>               | 98.27 (7)   | O9 <sup>iii</sup> —V4—V5 <sup>iii</sup> | 48.37 (3)    |
| O1—Mn1—O3                            | 92.53 (6)   | V2—V4—V5 <sup>iii</sup>                 | 119.596 (11) |
| O4—Mn1—O3                            | 94.47 (4)   | V5 <sup>ii</sup> —V4—V5 <sup>iii</sup>  | 58.884 (11)  |
| O2—Mn1—O3                            | 84.40 (5)   | O12—V5—O10                              | 104.13 (6)   |
| O2 <sup>i</sup> —Mn1—O3              | 176.89 (5)  | O12—V5—O8 <sup>iii</sup>                | 103.30 (6)   |
| O1—Mn1—O3 <sup>i</sup>               | 92.53 (6)   | O10—V5—O8 <sup>iii</sup>                | 92.80 (6)    |
| O4—Mn1—O3 <sup>i</sup>               | 94.47 (4)   | O12—V5—O6 <sup>i</sup>                  | 101.58 (6)   |
| O2—Mn1—O3 <sup>i</sup>               | 176.88 (5)  | O10—V5—O6 <sup>i</sup>                  | 90.67 (6)    |
| O2 <sup>i</sup> —Mn1—O3 <sup>i</sup> | 84.40 (5)   | O8 <sup>iii</sup> —V5—O6 <sup>i</sup>   | 153.19 (5)   |
| O3—Mn1—O3 <sup>i</sup>               | 92.89 (7)   | O12—V5—O11                              | 99.90 (6)    |

|  |              |   |             |
|--|--------------|---|-------------|
| O4—V2—O6                               | 103.51 (5)   | O10—V5—O11                              | 155.80 (5)  |
| O4—V2—O6 <sup>i</sup>                  | 103.51 (5)   | O8 <sup>iii</sup> —V5—O11               | 84.37 (4)   |
| O6—V2—O6 <sup>i</sup>                  | 97.40 (7)    | O6 <sup>i</sup> —V5—O11                 | 81.68 (4)   |
| O4—V2—O7 <sup>i</sup>                  | 98.09 (5)    | O12—V5—O9                               | 173.12 (5)  |
| O6—V2—O7 <sup>i</sup>                  | 89.49 (4)    | O10—V5—O9                               | 82.29 (4)   |
| O6 <sup>i</sup> —V2—O7 <sup>i</sup>    | 155.03 (4)   | O8 <sup>iii</sup> —V5—O9                | 78.56 (4)   |
| O4—V2—O7                               | 98.09 (5)    | O6 <sup>i</sup> —V5—O9                  | 75.59 (4)   |
| O6—V2—O7                               | 155.03 (4)   | O11—V5—O9                               | 73.59 (3)   |
| O6 <sup>i</sup> —V2—O7                 | 89.49 (4)    | O12—V5—V5 <sup>i</sup>                  | 137.39 (5)  |
| O7 <sup>i</sup> —V2—O7                 | 75.07 (5)    | O10—V5—V5 <sup>i</sup>                  | 33.27 (4)   |
| O4—V2—O9                               | 172.10 (7)   | O8 <sup>iii</sup> —V5—V5 <sup>i</sup>   | 83.88 (3)   |
| O6—V2—O9                               | 81.57 (4)    | O6 <sup>i</sup> —V5—V5 <sup>i</sup>     | 84.57 (3)   |
| O6 <sup>i</sup> —V2—O9                 | 81.57 (4)    | O11—V5—V5 <sup>i</sup>                  | 122.69 (3)  |
| O7 <sup>i</sup> —V2—O9                 | 75.72 (4)    | O9—V5—V5 <sup>i</sup>                   | 49.10 (2)   |
| O7—V2—O9                               | 75.72 (4)    | O12—V5—V3                               | 130.66 (5)  |
| O4—V2—V4                               | 87.69 (6)    | O10—V5—V3                               | 125.13 (4)  |
| O6—V2—V4                               | 128.77 (3)   | O8 <sup>iii</sup> —V5—V3                | 79.01 (3)   |
| O6 <sup>i</sup> —V2—V4                 | 128.77 (3)   | O6 <sup>i</sup> —V5—V3                  | 77.29 (3)   |
| O7 <sup>i</sup> —V2—V4                 | 39.28 (3)    | O11—V5—V3                               | 30.76 (3)   |
| O7—V2—V4                               | 39.28 (3)    | O9—V5—V3                                | 42.84 (2)   |
| O9—V2—V4                               | 84.41 (4)    | V5 <sup>i</sup> —V5—V3                  | 91.929 (7)  |
| O4—V2—V5                               | 137.34 (4)   | O12—V5—V4 <sup>iii</sup>                | 135.29 (5)  |
| O6—V2—V5                               | 84.70 (3)    | O10—V5—V4 <sup>iii</sup>                | 83.26 (4)   |
| O6 <sup>i</sup> —V2—V5                 | 34.01 (3)    | O8 <sup>iii</sup> —V5—V4 <sup>iii</sup> | 32.02 (3)   |
| O7 <sup>i</sup> —V2—V5                 | 124.08 (3)   | O6 <sup>i</sup> —V5—V4 <sup>iii</sup>   | 122.63 (3)  |
| O7—V2—V5                               | 87.88 (3)    | O11—V5—V4 <sup>iii</sup>                | 81.71 (3)   |
| O9—V2—V5                               | 48.39 (3)    | O9—V5—V4 <sup>iii</sup>                 | 47.04 (3)   |
| V4—V2—V5                               | 119.816 (10) | V5 <sup>i</sup> —V5—V4 <sup>iii</sup>   | 60.558 (6)  |
| O4—V2—V5 <sup>i</sup>                  | 137.34 (4)   | V3—V5—V4 <sup>iii</sup>                 | 61.520 (9)  |
| O6—V2—V5 <sup>i</sup>                  | 34.02 (3)    | O12—V5—V2                               | 133.04 (5)  |
| O6 <sup>i</sup> —V2—V5 <sup>i</sup>    | 84.70 (3)    | O10—V5—V2                               | 80.75 (4)   |
| O7 <sup>i</sup> —V2—V5 <sup>i</sup>    | 87.88 (3)    | O8 <sup>iii</sup> —V5—V2                | 123.30 (3)  |
| O7—V2—V5 <sup>i</sup>                  | 124.08 (3)   | O6 <sup>i</sup> —V5—V2                  | 31.58 (3)   |
| O9—V2—V5 <sup>i</sup>                  | 48.39 (3)    | O11—V5—V2                               | 80.81 (3)   |
| V4—V2—V5 <sup>i</sup>                  | 119.816 (10) | O9—V5—V2                                | 44.75 (3)   |
| V5—V2—V5 <sup>i</sup>                  | 58.710 (11)  | V5 <sup>i</sup> —V5—V2                  | 60.645 (6)  |
| O11—V3—O11 <sup>ii</sup>               | 106.92 (7)   | V3—V5—V2                                | 61.274 (8)  |
| O11—V3—O7                              | 97.20 (4)    | V4 <sup>iii</sup> —V5—V2                | 91.545 (10) |
| O11 <sup>ii</sup> —V3—O7               | 96.82 (4)    | Mn1—O1—H1A                              | 127.0 (17)  |
| O11—V3—O7 <sup>ii</sup>                | 96.82 (4)    | Mn1—O2—H2A                              | 123.2 (17)  |
| O11 <sup>ii</sup> —V3—O7 <sup>ii</sup> | 97.20 (4)    | Mn1—O2—H2B                              | 122.5 (15)  |

|   |              |   |             |
|---|--------------|---|-------------|
| O7—V3—O7 <sup>ii</sup>                  | 156.35 (6)   | H2A—O2—H2B                              | 108 (2)     |
| O11—V3—O9                               | 87.37 (4)    | Mn1—O3—H3A                              | 108.1 (19)  |
| O11 <sup>ii</sup> —V3—O9                | 165.69 (5)   | Mn1—O3—H3B                              | 117 (2)     |
| O7—V3—O9                                | 80.27 (4)    | H3A—O3—H3B                              | 114 (3)     |
| O7 <sup>ii</sup> —V3—O9                 | 81.45 (4)    | V2—O4—Mn1                               | 179.96 (10) |
| O11—V3—O9 <sup>iii</sup>                | 165.69 (5)   | V2—O6—V5 <sup>i</sup>                   | 114.40 (5)  |
| O11 <sup>ii</sup> —V3—O9 <sup>iii</sup> | 87.38 (4)    | V3—O7—V4                                | 108.10 (4)  |
| O7—V3—O9 <sup>iii</sup>                 | 81.45 (4)    | V3—O7—V2                                | 106.33 (4)  |
| O7 <sup>ii</sup> —V3—O9 <sup>iii</sup>  | 80.27 (4)    | V4—O7—V2                                | 100.60 (4)  |
| O9—V3—O9 <sup>iii</sup>                 | 78.34 (6)    | V5 <sup>iii</sup> —O8—V4                | 115.96 (5)  |
| O11—V3—V5                               | 38.47 (3)    | V3 <sup>iii</sup> —O9—V3                | 101.66 (6)  |
| O11 <sup>ii</sup> —V3—V5                | 145.38 (4)   | V3 <sup>iii</sup> —O9—V2                | 94.70 (4)   |
| O7—V3—V5                                | 90.52 (3)    | V3—O9—V2                                | 94.70 (4)   |
| O7 <sup>ii</sup> —V3—V5                 | 88.69 (3)    | V3 <sup>iii</sup> —O9—V4 <sup>iii</sup> | 92.45 (4)   |
| O9—V3—V5                                | 48.93 (3)    | V3—O9—V4 <sup>iii</sup>                 | 92.45 (4)   |
| O9 <sup>iii</sup> —V3—V5                | 127.22 (3)   | V2—O9—V4 <sup>iii</sup>                 | 168.68 (7)  |
| O11—V3—V5 <sup>ii</sup>                 | 145.38 (4)   | V3 <sup>iii</sup> —O9—V5                | 169.81 (5)  |
| O11 <sup>ii</sup> —V3—V5 <sup>ii</sup>  | 38.47 (3)    | V3—O9—V5                                | 88.231 (11) |
| O7—V3—V5 <sup>ii</sup>                  | 88.68 (3)    | V2—O9—V5                                | 86.86 (4)   |
| O7 <sup>ii</sup> —V3—V5 <sup>ii</sup>   | 90.52 (3)    | V4 <sup>iii</sup> —O9—V5                | 84.59 (4)   |
| O9—V3—V5 <sup>ii</sup>                  | 127.22 (3)   | V3 <sup>iii</sup> —O9—V5 <sup>i</sup>   | 88.232 (11) |
| O9 <sup>iii</sup> —V3—V5 <sup>ii</sup>  | 48.93 (3)    | V3—O9—V5 <sup>i</sup>                   | 169.81 (5)  |
| V5—V3—V5 <sup>ii</sup>                  | 176.145 (13) | V2—O9—V5 <sup>i</sup>                   | 86.86 (4)   |
| O5—V4—O8 <sup>i</sup>                   | 103.31 (5)   | V4 <sup>iii</sup> —O9—V5 <sup>i</sup>   | 84.59 (4)   |
| O5—V4—O8                                | 103.30 (5)   | V5—O9—V5 <sup>i</sup>                   | 81.79 (4)   |
| O8 <sup>i</sup> —V4—O8                  | 93.26 (7)    | V5 <sup>i</sup> —O10—V5                 | 113.47 (8)  |
| O5—V4—O7                                | 100.85 (6)   | V3—O11—V5                               | 110.76 (5)  |
| O8 <sup>i</sup> —V4—O7                  | 89.92 (4)    | C11 <sup>i</sup> —N1—C11                | 110.3 (3)   |
| O8—V4—O7                                | 154.18 (4)   | C11 <sup>i</sup> —N1—C12                | 109.32 (18) |
| O5—V4—O7 <sup>i</sup>                   | 100.85 (6)   | C11—N1—C12                              | 109.32 (18) |
| O8 <sup>i</sup> —V4—O7 <sup>i</sup>     | 154.18 (4)   | C11 <sup>i</sup> —N1—C10                | 109.79 (14) |
| O8—V4—O7 <sup>i</sup>                   | 89.92 (4)    | C11—N1—C10                              | 109.79 (14) |
| O7—V4—O7 <sup>i</sup>                   | 76.64 (6)    | C12—N1—C10                              | 108.3 (2)   |
| O5—V4—O9 <sup>iii</sup>                 | 175.24 (8)   | N1—C10—H10A                             | 109.5       |
| O8 <sup>i</sup> —V4—O9 <sup>iii</sup>   | 79.88 (4)    | N1—C10—H10B                             | 109.5       |
| O8—V4—O9 <sup>iii</sup>                 | 79.88 (4)    | H10A—C10—H10B                           | 109.5       |
| O7—V4—O9 <sup>iii</sup>                 | 75.47 (4)    | N1—C10—H10C                             | 109.5       |
| O7 <sup>i</sup> —V4—O9 <sup>iii</sup>   | 75.48 (4)    | H10A—C10—H10C                           | 109.5       |
| O5—V4—V2                                | 90.98 (7)    | H10B—C10—H10C                           | 109.5       |
| O8 <sup>i</sup> —V4—V2                  | 130.01 (3)   | N1—C11—H11A                             | 109.5       |
| O8—V4—V2                                | 130.01 (3)   | N1—C11—H11B                             | 109.5       |

|  |              |   |             |
|--|--------------|---|-------------|
| O7—V4—V2                                   | 40.12 (3)    | H11A—C11—H11B                             | 109.5       |
| O7 <sup>i</sup> —V4—V2                     | 40.12 (3)    | N1—C11—H11C                               | 109.5       |
| O9 <sup>iii</sup> —V4—V2                   | 84.26 (3)    | H11A—C11—H11C                             | 109.5       |
| O5—V4—V5 <sup>ii</sup>                     | 135.13 (5)   | H11B—C11—H11C                             | 109.5       |
| O8 <sup>i</sup> —V4—V5 <sup>ii</sup>       | 32.02 (3)    | N1—C12—H12A                               | 109.5       |
| O8—V4—V5 <sup>ii</sup>                     | 82.35 (3)    | N1—C12—H12B                               | 109.5       |
| O7—V4—V5 <sup>ii</sup>                     | 86.97 (3)    | H12A—C12—H12B                             | 109.5       |
| O7 <sup>i</sup> —V4—V5 <sup>ii</sup>       | 123.83 (3)   | N1—C12—H12C                               | 109.5       |
| O9 <sup>iii</sup> —V4—V5 <sup>ii</sup>     | 48.37 (3)    | H12A—C12—H12C                             | 109.5       |
| V2—V4—V5 <sup>ii</sup>                     | 119.596 (11) | H12B—C12—H12C                             | 109.5       |
| O4—V2—O6—V5 <sup>i</sup>                   | −174.84 (6)  | O12—V5—O10—V5 <sup>i</sup>                | −178.86 (8) |
| O6 <sup>i</sup> —V2—O6—V5 <sup>i</sup>     | −68.97 (7)   | O8 <sup>iii</sup> —V5—O10—V5 <sup>i</sup> | −74.39 (8)  |
| O7 <sup>i</sup> —V2—O6—V5 <sup>i</sup>     | 86.96 (6)    | O6 <sup>i</sup> —V5—O10—V5 <sup>i</sup>   | 79.02 (8)   |
| O7—V2—O6—V5 <sup>i</sup>                   | 35.96 (13)   | O11—V5—O10—V5 <sup>i</sup>                | 8.1 (2)     |
| O9—V2—O6—V5 <sup>i</sup>                   | 11.32 (5)    | O9—V5—O10—V5 <sup>i</sup>                 | 3.67 (8)    |
| V4—V2—O6—V5 <sup>i</sup>                   | 87.13 (6)    | V3—V5—O10—V5 <sup>i</sup>                 | 4.14 (11)   |
| V5—V2—O6—V5 <sup>i</sup>                   | −37.34 (5)   | V4 <sup>iii</sup> —V5—O10—V5 <sup>i</sup> | −43.77 (7)  |
| O5—V4—O8—V5 <sup>iii</sup>                 | 174.45 (7)   | V2—V5—O10—V5 <sup>i</sup>                 | 48.91 (7)   |
| O8 <sup>i</sup> —V4—O8—V5 <sup>iii</sup>   | 69.96 (7)    | O11 <sup>ii</sup> —V3—O11—V5              | −178.88 (6) |
| O7—V4—O8—V5 <sup>iii</sup>                 | −26.63 (13)  | O7—V3—O11—V5                              | 81.71 (5)   |
| O7 <sup>i</sup> —V4—O8—V5 <sup>iii</sup>   | −84.41 (6)   | O7 <sup>ii</sup> —V3—O11—V5               | −79.19 (5)  |
| O9 <sup>iii</sup> —V4—O8—V5 <sup>iii</sup> | −9.15 (5)    | O9—V3—O11—V5                              | 1.87 (5)    |
| V2—V4—O8—V5 <sup>iii</sup>                 | −82.75 (6)   | O9 <sup>iii</sup> —V3—O11—V5              | −1.9 (2)    |
| V5 <sup>ii</sup> —V4—O8—V5 <sup>iii</sup>  | 39.78 (5)    | V5 <sup>ii</sup> —V3—O11—V5               | 179.893 (6) |

Symmetry codes: (i)  $x, -y+1, z$ ; (ii)  $-x+1, y, -z+1$ ; (iii)  $-x+1, -y+1, -z+1$ .

#### Hydrogen-bond geometry (Å, °)

| $D-H\cdots A$                        | $D-H$    | $H\cdots A$ | $D\cdots A$ | $D-H\cdots A$ |
|--------------------------------------|----------|-------------|-------------|---------------|
| O1—H1A $\cdots$ O11 <sup>iv</sup>    | 0.76 (2) | 1.97 (2)    | 2.7199 (14) | 168 (2)       |
| O2—H2A $\cdots$ O7 <sup>iv</sup>     | 0.72 (2) | 2.04 (2)    | 2.7457 (15) | 167 (2)       |
| O2—H2B $\cdots$ O3 <sup>v</sup>      | 0.78 (2) | 2.05 (2)    | 2.8295 (18) | 178 (2)       |
| O3—H3A $\cdots$ O6 <sup>v</sup>      | 0.74 (3) | 1.92 (3)    | 2.6573 (16) | 174 (3)       |
| O3—H3B $\cdots$ O13                  | 0.87 (3) | 1.91 (3)    | 2.737 (3)   | 158 (3)       |
| C10—H10A $\cdots$ O11 <sup>vi</sup>  | 0.96     | 2.51        | 3.362 (2)   | 148           |
| C10—H10B $\cdots$ O11 <sup>vii</sup> | 0.96     | 2.51        | 3.362 (2)   | 148           |
| C10—H10C $\cdots$ O2 <sup>viii</sup> | 0.96     | 2.58        | 3.370 (3)   | 139           |
| C10—H10C $\cdots$ O2 <sup>ix</sup>   | 0.96     | 2.57        | 3.370 (3)   | 141           |
| C11—H11A $\cdots$ O8 <sup>x</sup>    | 0.96     | 2.48        | 3.384 (3)   | 156           |
| C12—H12A $\cdots$ O12 <sup>vi</sup>  | 0.96     | 2.60        | 3.474 (4)   | 152           |
| C12—H12C $\cdots$ O12 <sup>vii</sup> | 0.96     | 2.59        | 3.474 (4)   | 153           |

Symmetry codes: (iv)  $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$ ; (v)  $-x+1/2, -y+1/2, -z+1/2$ ; (vi)  $x+1/2, y-1/2, z-1/2$ ; (vii)  $x+1/2, -y+3/2, z-1/2$ ; (viii)  $x+1, y, z$ ; (ix)  $x+1, -y+1, z$ ; (x)  $-x+3/2, -y+1/2, -z+1/2$



## ANEXO 2 – TABELA CRISTALOGRÁFICA DE V-Mn-tris

### Crystal data

$(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NO}_3)_2[\text{Mn}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}(\text{H}_2\text{O})_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   $F(000) = 3032$

$M_r = 1527.76$

$D_x = 2.373 \text{ Mg m}^{-3}$

Monoclinic,  $C2/c$

Mo  $K\alpha$  radiation,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$

$a = 19.3147 (8) \text{ \AA}$

Cell parameters from 38099 reflections

$b = 9.7733 (4) \text{ \AA}$

$\theta = 3.0\text{--}25.4^\circ$

$c = 22.7952 (10) \text{ \AA}$

$\mu = 2.78 \text{ mm}^{-1}$

$\beta = 96.392 (1)^\circ$

$T = 295 \text{ K}$

$V = 4276.3 (3) \text{ \AA}^3$

Plate, yellow

$Z = 4$

$0.49 \times 0.26 \times 0.13 \text{ mm}$

### Data collection

Bruker D8 Venture/Photon 100

CMOS

3936 independent reflections

diffractometer

Radiation source: fine-focus sealed tube

3280 reflections with  $I > 2\sigma(I)$

Graphite monochromator

$R_{\text{int}} = 0.039$

Detector resolution:  $10.4167 \text{ pixels mm}^{-1}$

$\theta_{\text{max}} = 25.5^\circ$ ,  $\theta_{\text{min}} = 2.9^\circ$

$\phi$  and  $\omega$  scans

$h = -23 \rightarrow 23$

Absorption correction: multi-scan (*SADABS*; Bruker, 2012)

$k = -11 \rightarrow 11$

$T_{\text{min}} = 0.542$ ,  $T_{\text{max}} = 0.745$

$l = -27 \rightarrow 27$

71752 measured reflections

### Refinement

Refinement on  $F^2$

Primary atom site location: structure-invariant direct methods

Least-squares matrix: full

Secondary atom site location: difference Fourier map

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.052$

Hydrogen site location: mixed

$wR(F^2) = 0.114$

H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement

$S = 1.12$

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0062P)^2 + 110.7865P]$

where  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

3936 reflections

$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0.001$

385 parameters

$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.78 \text{ e \AA}^{-3}$

6 restraints

$\Delta\rho_{\text{min}} = -1.11 \text{ e \AA}^{-3}$

### Special details

**Geometry.** All e.s.d.'s (except the e.s.d. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell e.s.d.'s are taken into account individually in the estimation of e.s.d.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between e.s.d.'s in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell e.s.d.'s is used for estimating e.s.d.'s involving l.s. planes.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )

|     | <i>x</i>     | <i>y</i>     | <i>z</i>     | $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$ | Occ. (<1) |
|-----|--------------|--------------|--------------|----------------------------------|-----------|
| Mn1 | 0.80093 (5)  | 0.43409 (10) | 0.18078 (4)  | 0.0239 (2)                       |           |
| V2  | 0.60396 (5)  | 0.43006 (10) | 0.17920 (4)  | 0.0172 (2)                       |           |
| V3  | 0.62652 (5)  | 0.43454 (11) | 0.31542 (4)  | 0.0182 (2)                       |           |
| V4  | 0.47896 (5)  | 0.58914 (11) | 0.11421 (5)  | 0.0226 (3)                       |           |
| V5  | 0.47615 (5)  | 0.27690 (11) | 0.11376 (5)  | 0.0222 (2)                       |           |
| V6  | 0.5000       | 0.59971 (13) | 0.2500       | 0.0165 (3)                       |           |
| V7  | 0.5000       | 0.26656 (14) | 0.2500       | 0.0153 (3)                       |           |
| O1  | 0.6885 (2)   | 0.4257 (4)   | 0.17944 (18) | 0.0228 (9)                       |           |
| O2  | 0.7094 (2)   | 0.4358 (5)   | 0.31283 (18) | 0.0239 (9)                       |           |
| O3  | 0.5769 (2)   | 0.5689 (4)   | 0.12912 (18) | 0.0223 (9)                       |           |
| O4  | 0.5757 (2)   | 0.2948 (4)   | 0.12929 (18) | 0.0195 (9)                       |           |
| O5  | 0.59743 (19) | 0.5594 (4)   | 0.24810 (17) | 0.0185 (8)                       |           |
| O6  | 0.59724 (18) | 0.3057 (4)   | 0.24851 (17) | 0.0148 (8)                       |           |
| O7  | 0.6131 (2)   | 0.5718 (4)   | 0.36695 (18) | 0.0234 (9)                       |           |
| O8  | 0.6144 (2)   | 0.2967 (4)   | 0.36707 (18) | 0.0220 (9)                       |           |
| O9  | 0.4718 (3)   | 0.7085 (5)   | 0.0667 (2)   | 0.0362 (12)                      |           |
| O10 | 0.4714 (2)   | 0.4332 (5)   | 0.06979 (18) | 0.0255 (9)                       |           |
| O11 | 0.4680 (2)   | 0.1569 (5)   | 0.0664 (2)   | 0.0324 (11)                      |           |
| O12 | 0.4913 (2)   | 0.7043 (4)   | 0.19037 (19) | 0.0251 (10)                      |           |
| O13 | 0.49147 (19) | 0.4337 (4)   | 0.19135 (17) | 0.0157 (8)                       |           |
| O14 | 0.4907 (2)   | 0.1636 (4)   | 0.18997 (18) | 0.0186 (9)                       |           |
| O1W | 0.9115 (3)   | 0.4350 (7)   | 0.1854 (4)   | 0.056 (2)                        |           |
| O2W | 0.8106 (3)   | 0.2701 (6)   | 0.2493 (2)   | 0.0282 (12)                      |           |
| O3W | 0.7972 (3)   | 0.2741 (5)   | 0.1120 (2)   | 0.0260 (10)                      |           |
| O4W | 0.8094 (3)   | 0.5982 (5)   | 0.2475 (2)   | 0.0255 (10)                      |           |
| O5W | 0.7904 (4)   | 0.5909 (8)   | 0.1149 (3)   | 0.0463 (17)                      |           |
| H1A | 0.929 (6)    | 0.497 (12)   | 0.182 (5)    | 0.08 (4)*                        |           |
| H1B | 0.936 (4)    | 0.383 (8)    | 0.187 (3)    | 0.015 (19)*                      |           |
| H2A | 0.832 (4)    | 0.227 (8)    | 0.248 (3)    | 0.01 (2)*                        |           |
| H2B | 0.820 (5)    | 0.297 (10)   | 0.286 (4)    | 0.06 (3)*                        |           |
| H3A | 0.820 (5)    | 0.220 (10)   | 0.119 (4)    | 0.05 (3)*                        |           |
| H3B | 0.799 (4)    | 0.295 (8)    | 0.075 (4)    | 0.03 (2)*                        |           |

|      |            |             |            |             |            |
|------|------------|-------------|------------|-------------|------------|
| H4A  | 0.841 (6)  | 0.653 (11)  | 0.245 (4)  | 0.08 (4)*   |            |
| H4B  | 0.775 (5)  | 0.636 (9)   | 0.245 (4)  | 0.04 (3)*   |            |
| H5A  | 0.812 (6)  | 0.626 (12)  | 0.119 (5)  | 0.06 (5)*   |            |
| H5B  | 0.774 (7)  | 0.564 (14)  | 0.082 (6)  | 0.11 (5)*   |            |
| N1   | 0.8230 (3) | 0.5979 (5)  | 0.3845 (2) | 0.0246 (12) |            |
| H1C  | 0.7881     | 0.6509      | 0.3932     | 0.029*      |            |
| H1D  | 0.8090     | 0.5474      | 0.3529     | 0.029*      |            |
| H1E  | 0.8588     | 0.6500      | 0.3770     | 0.029*      |            |
| C10  | 0.8451 (3) | 0.5061 (7)  | 0.4357 (3) | 0.0275 (14) |            |
| C11  | 0.8775 (4) | 0.5944 (7)  | 0.4861 (3) | 0.0341 (16) |            |
| H11B | 0.8885     | 0.5386      | 0.5211     | 0.041*      |            |
| H11C | 0.9205     | 0.6343      | 0.4758     | 0.041*      |            |
| O11A | 0.8302 (3) | 0.7007 (6)  | 0.4981 (3) | 0.0517 (15) |            |
| H11A | 0.8462     | 0.7751      | 0.4899     | 0.078*      |            |
| C12  | 0.8985 (4) | 0.4081 (8)  | 0.4159 (4) | 0.047 (2)   |            |
| H12B | 0.9374     | 0.4588      | 0.4034     | 0.056*      |            |
| H12C | 0.9159     | 0.3489      | 0.4484     | 0.056*      |            |
| O12A | 0.8665 (4) | 0.3279 (6)  | 0.3681 (3) | 0.0591 (18) |            |
| H12A | 0.8860     | 0.2534      | 0.3679     | 0.089*      |            |
| C13  | 0.7796 (5) | 0.4328 (9)  | 0.4506 (4) | 0.050 (2)   |            |
| H13C | 0.7442     | 0.4997      | 0.4573     | 0.061*      | 0.694 (13) |
| H13D | 0.7615     | 0.3755      | 0.4177     | 0.061*      | 0.694 (13) |
| H13E | 0.7442     | 0.4383      | 0.4170     | 0.061*      | 0.306 (13) |
| H13F | 0.7902     | 0.3369      | 0.4580     | 0.061*      | 0.306 (13) |
| O13A | 0.7939 (7) | 0.3553 (10) | 0.4991 (4) | 0.073 (4)   | 0.694 (13) |
| H13A | 0.8064     | 0.2791      | 0.4896     | 0.110*      | 0.694 (13) |
| O13B | 0.7539 (9) | 0.487 (3)   | 0.4988 (9) | 0.062 (8)   | 0.306 (13) |
| H13B | 0.73 (2)   | 0.44 (3)    | 0.510 (12) | 0.093*      | 0.306 (13) |
| O6WA | 0.6367 (5) | 0.4696 (11) | 0.0226 (4) | 0.051 (3)   | 0.694 (13) |
| H6A  | 0.617 (6)  | 0.465 (16)  | 0.053 (3)  | 0.077*      | 0.694 (13) |
| H6B  | 0.612 (6)  | 0.509 (16)  | −0.003 (4) | 0.077*      | 0.694 (13) |
| O6WB | 0.6316 (9) | 0.596 (3)   | 0.0209 (8) | 0.046 (6)   | 0.306 (13) |
| H6C  | 0.627 (13) | 0.58 (4)    | 0.055 (4)  | 0.069*      | 0.306 (13) |
| H6D  | 0.595 (8)  | 0.58 (3)    | 0.000 (8)  | 0.069*      | 0.306 (13) |

Atomic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )

|     | $U^{11}$   | $U^{22}$   | $U^{33}$   | $U^{12}$    | $U^{13}$   | $U^{23}$    |
|-----|------------|------------|------------|-------------|------------|-------------|
| Mn1 | 0.0168 (4) | 0.0170 (5) | 0.0383 (6) | −0.0012 (4) | 0.0049 (4) | −0.0002 (4) |
| V2  | 0.0119 (4) | 0.0152 (5) | 0.0248 (5) | 0.0002 (4)  | 0.0037 (4) | 0.0007 (4)  |
| V3  | 0.0119 (4) | 0.0167 (5) | 0.0258 (5) | −0.0004 (4) | 0.0012 (4) | −0.0009 (4) |
| V4  | 0.0206 (5) | 0.0193 (6) | 0.0279 (6) | 0.0007 (4)  | 0.0024 (4) | 0.0071 (4)  |

|      |             |             |            |              |             |              |
|------|-------------|-------------|------------|--------------|-------------|--------------|
| V5   | 0.0191 (5)  | 0.0225 (6)  | 0.0252 (6) | −0.0010 (4)  | 0.0029 (4)  | −0.0040 (4)  |
| V6   | 0.0137 (7)  | 0.0058 (6)  | 0.0301 (8) | 0.000        | 0.0025 (6)  | 0.000        |
| V7   | 0.0103 (6)  | 0.0120 (7)  | 0.0240 (7) | 0.000        | 0.0029 (5)  | 0.000        |
| O1   | 0.0148 (19) | 0.022 (2)   | 0.032 (2)  | 0.0009 (18)  | 0.0057 (17) | 0.0007 (19)  |
| O2   | 0.0143 (19) | 0.027 (2)   | 0.030 (2)  | 0.0033 (19)  | 0.0016 (17) | −0.0001 (19) |
| O3   | 0.020 (2)   | 0.021 (2)   | 0.027 (2)  | −0.0017 (19) | 0.0046 (17) | 0.0027 (19)  |
| O4   | 0.017 (2)   | 0.016 (2)   | 0.026 (2)  | 0.0000 (17)  | 0.0064 (17) | −0.0027 (18) |
| O5   | 0.0172 (19) | 0.014 (2)   | 0.024 (2)  | 0.0007 (17)  | 0.0026 (16) | −0.0001 (17) |
| O6   | 0.0073 (17) | 0.0087 (19) | 0.029 (2)  | 0.0015 (15)  | 0.0031 (15) | 0.0002 (16)  |
| O7   | 0.020 (2)   | 0.021 (2)   | 0.028 (2)  | −0.0034 (19) | 0.0000 (17) | −0.0054 (19) |
| O8   | 0.016 (2)   | 0.020 (2)   | 0.029 (2)  | 0.0006 (17)  | 0.0030 (17) | 0.0019 (18)  |
| O9   | 0.035 (3)   | 0.032 (3)   | 0.041 (3)  | 0.000 (2)    | 0.002 (2)   | 0.019 (2)    |
| O10  | 0.022 (2)   | 0.031 (2)   | 0.023 (2)  | 0.000 (2)    | 0.0011 (17) | 0.005 (2)    |
| O11  | 0.027 (2)   | 0.036 (3)   | 0.034 (3)  | −0.004 (2)   | 0.002 (2)   | −0.009 (2)   |
| O12  | 0.022 (2)   | 0.019 (2)   | 0.034 (3)  | 0.0004 (19)  | 0.0054 (18) | 0.0065 (19)  |
| O13  | 0.0134 (18) | 0.0105 (18) | 0.023 (2)  | 0.0000 (17)  | 0.0030 (15) | 0.0035 (16)  |
| O14  | 0.0148 (19) | 0.0076 (18) | 0.034 (2)  | −0.0003 (16) | 0.0046 (17) | −0.0011 (17) |
| O1W  | 0.016 (3)   | 0.014 (3)   | 0.139 (7)  | 0.002 (3)    | 0.013 (3)   | 0.002 (3)    |
| O2W  | 0.031 (3)   | 0.021 (3)   | 0.033 (3)  | 0.010 (2)    | 0.005 (2)   | 0.000 (2)    |
| O3W  | 0.026 (3)   | 0.017 (2)   | 0.035 (3)  | 0.002 (2)    | 0.004 (2)   | 0.001 (2)    |
| O4W  | 0.015 (2)   | 0.018 (2)   | 0.045 (3)  | −0.003 (2)   | 0.007 (2)   | −0.004 (2)   |
| O5W  | 0.055 (4)   | 0.038 (4)   | 0.046 (4)  | −0.014 (3)   | 0.003 (3)   | 0.007 (3)    |
| N1   | 0.024 (3)   | 0.015 (3)   | 0.035 (3)  | −0.004 (2)   | 0.002 (2)   | −0.001 (2)   |
| C10  | 0.032 (4)   | 0.020 (3)   | 0.030 (3)  | 0.001 (3)    | 0.001 (3)   | 0.002 (3)    |
| C11  | 0.037 (4)   | 0.034 (4)   | 0.031 (4)  | −0.002 (3)   | 0.003 (3)   | −0.004 (3)   |
| O11A | 0.082 (4)   | 0.033 (3)   | 0.039 (3)  | 0.010 (3)    | 0.002 (3)   | −0.013 (3)   |
| C12  | 0.049 (5)   | 0.041 (5)   | 0.046 (5)  | 0.018 (4)    | −0.012 (4)  | −0.008 (4)   |
| O12A | 0.082 (5)   | 0.043 (3)   | 0.046 (3)  | 0.038 (3)    | −0.020 (3)  | −0.021 (3)   |
| C13  | 0.069 (6)   | 0.040 (5)   | 0.045 (5)  | −0.030 (5)   | 0.020 (4)   | −0.005 (4)   |
| O13A | 0.122 (10)  | 0.053 (6)   | 0.041 (5)  | −0.038 (7)   | −0.005 (5)  | 0.013 (4)    |
| O13B | 0.010 (8)   | 0.13 (2)    | 0.049 (11) | −0.012 (10)  | 0.010 (7)   | −0.020 (13)  |
| O6WA | 0.059 (6)   | 0.061 (7)   | 0.035 (5)  | 0.007 (5)    | 0.009 (4)   | 0.002 (4)    |
| O6WB | 0.024 (9)   | 0.081 (18)  | 0.034 (10) | −0.008 (10)  | 0.007 (7)   | 0.001 (10)   |

## Geometric parameters (Å, °)

|         |           |                     |             |
|---------|-----------|---------------------|-------------|
| Mn1—O1W | 2.126 (5) | V7—O6               | 1.921 (4)   |
| Mn1—O5W | 2.139 (7) | V7—O6 <sup>i</sup>  | 1.921 (4)   |
| Mn1—O1  | 2.169 (4) | V7—O13              | 2.106 (4)   |
| Mn1—O4W | 2.204 (5) | V7—O13 <sup>i</sup> | 2.106 (4)   |
| Mn1—O3W | 2.209 (5) | V7—V5 <sup>i</sup>  | 3.0900 (11) |
| Mn1—O2W | 2.231 (5) | O7—V4 <sup>i</sup>  | 1.884 (4)   |

|                     |             |                         |            |
|---------------------|-------------|-------------------------|------------|
| V2—O1               | 1.634 (4)   | O8—V5 <sup>i</sup>      | 1.860 (4)  |
| V2—O4               | 1.789 (4)   | O13—V3 <sup>i</sup>     | 2.267 (4)  |
| V2—O3               | 1.812 (4)   | O1W—H1A                 | 0.70 (12)  |
| V2—O6               | 2.009 (4)   | O1W—H1B                 | 0.70 (7)   |
| V2—O5               | 2.031 (4)   | O2W—H2A                 | 0.60 (7)   |
| V2—O13              | 2.221 (4)   | O2W—H2B                 | 0.87 (10)  |
| V2—V3               | 3.0875 (14) | O3W—H3A                 | 0.70 (9)   |
| V2—V4               | 3.1056 (14) | O3W—H3B                 | 0.88 (8)   |
| V3—O2               | 1.609 (4)   | O4W—H4A                 | 0.82 (11)  |
| V3—O7               | 1.821 (4)   | O4W—H4B                 | 0.76 (9)   |
| V3—O8               | 1.821 (4)   | O5W—H5A                 | 0.55 (11)  |
| V3—O5               | 1.992 (4)   | O5W—H5B                 | 0.83 (14)  |
| V3—O6               | 2.010 (4)   | N1—C10                  | 1.496 (8)  |
| V3—O13 <sup>i</sup> | 2.267 (4)   | N1—H1C                  | 0.8900     |
| V3—V5 <sup>i</sup>  | 3.1025 (14) | N1—H1D                  | 0.8900     |
| V4—O9               | 1.587 (5)   | N1—H1E                  | 0.8900     |
| V4—O10              | 1.826 (5)   | C10—C12                 | 1.513 (10) |
| V4—O7 <sup>i</sup>  | 1.884 (4)   | C10—C11                 | 1.517 (9)  |
| V4—O3               | 1.895 (4)   | C10—C13                 | 1.525 (10) |
| V4—O12              | 2.061 (5)   | C11—O11A                | 1.431 (9)  |
| V4—O13              | 2.316 (4)   | C11—H11B                | 0.9700     |
| V4—V5               | 3.0521 (15) | C11—H11C                | 0.9700     |
| V4—V6               | 3.0786 (11) | O11A—H11A               | 0.8200     |
| V5—O11              | 1.590 (5)   | C12—O12A                | 1.426 (9)  |
| V5—O10              | 1.824 (5)   | C12—H12B                | 0.9700     |
| V5—O8 <sup>i</sup>  | 1.860 (4)   | C12—H12C                | 0.9700     |
| V5—O4               | 1.925 (4)   | O12A—H12A               | 0.8200     |
| V5—O14              | 2.053 (4)   | C13—O13A                | 1.343 (12) |
| V5—O13              | 2.334 (4)   | C13—O13B                | 1.36 (2)   |
| V5—V7               | 3.0900 (11) | C13—H13C                | 0.9700     |
| V5—V3 <sup>i</sup>  | 3.1025 (14) | C13—H13D                | 0.9700     |
| V6—O12              | 1.694 (4)   | C13—H13E                | 0.9700     |
| V6—O12 <sup>i</sup> | 1.694 (4)   | C13—H13F                | 0.9700     |
| V6—O5               | 1.928 (4)   | O13A—H13A               | 0.8200     |
| V6—O5 <sup>i</sup>  | 1.928 (4)   | O13B—H13B               | 0.8 (4)    |
| V6—O13 <sup>i</sup> | 2.097 (4)   | O6WA—H6A                | 0.82 (2)   |
| V6—O13              | 2.097 (4)   | O6WA—H6B                | 0.82 (2)   |
| V6—V4 <sup>i</sup>  | 3.0786 (11) | O6WB—H6C                | 0.82 (2)   |
| V7—O14              | 1.692 (4)   | O6WB—H6D                | 0.82 (2)   |
| V7—O14 <sup>i</sup> | 1.692 (4)   |                         |            |
| O1W—Mn1—O5W         | 92.8 (3)    | O12—V6—O12 <sup>i</sup> | 105.8 (3)  |

|             |             |                                       |             |
|-------------|-------------|---------------------------------------|-------------|
| O1W—Mn1—O1  | 177.2 (2)   | O12—V6—O5                             | 96.61 (19)  |
| O5W—Mn1—O1  | 90.0 (3)    | O12 <sup>i</sup> —V6—O5               | 97.57 (19)  |
| O1W—Mn1—O4W | 88.0 (2)    | O12—V6—O5 <sup>i</sup>                | 97.57 (19)  |
| O5W—Mn1—O4W | 87.5 (3)    | O12 <sup>i</sup> —V6—O5 <sup>i</sup>  | 96.61 (19)  |
| O1—Mn1—O4W  | 91.99 (18)  | O5—V6—O5 <sup>i</sup>                 | 156.4 (3)   |
| O1W—Mn1—O3W | 89.5 (2)    | O12—V6—O13 <sup>i</sup>               | 166.4 (2)   |
| O5W—Mn1—O3W | 90.9 (3)    | O12 <sup>i</sup> —V6—O13 <sup>i</sup> | 87.80 (18)  |
| O1—Mn1—O3W  | 90.57 (17)  | O5—V6—O13 <sup>i</sup>                | 81.29 (16)  |
| O4W—Mn1—O3W | 177.02 (19) | O5 <sup>i</sup> —V6—O13 <sup>i</sup>  | 80.50 (16)  |
| O1W—Mn1—O2W | 87.9 (3)    | O12—V6—O13                            | 87.80 (18)  |
| O5W—Mn1—O2W | 179.3 (3)   | O12 <sup>i</sup> —V6—O13              | 166.4 (2)   |
| O1—Mn1—O2W  | 89.35 (19)  | O5—V6—O13                             | 80.50 (16)  |
| O4W—Mn1—O2W | 92.61 (19)  | O5 <sup>i</sup> —V6—O13               | 81.28 (16)  |
| O3W—Mn1—O2W | 88.9 (2)    | O13 <sup>i</sup> —V6—O13              | 78.6 (2)    |
| O1—V2—O4    | 102.5 (2)   | O12—V6—V4                             | 39.04 (15)  |
| O1—V2—O3    | 103.9 (2)   | O12 <sup>i</sup> —V6—V4               | 144.81 (16) |
| O4—V2—O3    | 96.10 (18)  | O5—V6—V4                              | 89.45 (12)  |
| O1—V2—O6    | 97.69 (18)  | O5 <sup>i</sup> —V6—V4                | 89.76 (12)  |
| O4—V2—O6    | 90.65 (17)  | O13 <sup>i</sup> —V6—V4               | 127.39 (11) |
| O3—V2—O6    | 155.37 (17) | O13—V6—V4                             | 48.76 (10)  |
| O1—V2—O5    | 99.30 (19)  | O12—V6—V4 <sup>i</sup>                | 144.81 (16) |
| O4—V2—O5    | 155.64 (17) | O12 <sup>i</sup> —V6—V4 <sup>i</sup>  | 39.04 (15)  |
| O3—V2—O5    | 89.03 (18)  | O5—V6—V4 <sup>i</sup>                 | 89.76 (12)  |
| O6—V2—O5    | 75.72 (15)  | O5 <sup>i</sup> —V6—V4 <sup>i</sup>   | 89.45 (12)  |
| O1—V2—O13   | 172.67 (19) | O13 <sup>i</sup> —V6—V4 <sup>i</sup>  | 48.76 (10)  |
| O4—V2—O13   | 81.85 (16)  | O13—V6—V4 <sup>i</sup>                | 127.39 (11) |
| O3—V2—O13   | 81.31 (16)  | V4—V6—V4 <sup>i</sup>                 | 176.15 (6)  |
| O6—V2—O13   | 76.23 (14)  | O14—V7—O14 <sup>i</sup>               | 107.0 (3)   |
| O5—V2—O13   | 75.39 (15)  | O14—V7—O6                             | 96.90 (17)  |
| O1—V2—V3    | 88.16 (15)  | O14 <sup>i</sup> —V7—O6               | 96.68 (17)  |
| O4—V2—V3    | 130.47 (14) | O14—V7—O6 <sup>i</sup>                | 96.68 (17)  |
| O3—V2—V3    | 128.43 (14) | O14 <sup>i</sup> —V7—O6 <sup>i</sup>  | 96.90 (17)  |
| O6—V2—V3    | 39.82 (11)  | O6—V7—O6 <sup>i</sup>                 | 157.1 (2)   |
| O5—V2—V3    | 39.40 (12)  | O14—V7—O13                            | 87.36 (17)  |
| O13—V2—V3   | 84.54 (10)  | O14 <sup>i</sup> —V7—O13              | 165.61 (18) |
| O1—V2—V4    | 137.61 (16) | O6—V7—O13                             | 80.91 (15)  |
| O4—V2—V4    | 84.31 (13)  | O6 <sup>i</sup> —V7—O13               | 81.34 (15)  |
| O3—V2—V4    | 33.93 (13)  | O14—V7—O13 <sup>i</sup>               | 165.61 (18) |
| O6—V2—V4    | 124.28 (11) | O14 <sup>i</sup> —V7—O13 <sup>i</sup> | 87.36 (17)  |
| O5—V2—V4    | 86.88 (11)  | O6—V7—O13 <sup>i</sup>                | 81.34 (15)  |
| O13—V2—V4   | 48.09 (10)  | O6 <sup>i</sup> —V7—O13 <sup>i</sup>  | 80.91 (15)  |

|                                      |             |                                      |             |
|--------------------------------------|-------------|--------------------------------------|-------------|
| V3—V2—V4                             | 119.20 (4)  | O13—V7—O13 <sup>i</sup>              | 78.3 (2)    |
| O2—V3—O7                             | 103.4 (2)   | O14—V7—V5                            | 38.37 (13)  |
| O2—V3—O8                             | 103.3 (2)   | O14 <sup>i</sup> —V7—V5              | 145.37 (15) |
| O7—V3—O8                             | 95.17 (19)  | O6—V7—V5                             | 90.71 (12)  |
| O2—V3—O5                             | 99.42 (19)  | O6 <sup>i</sup> —V7—V5               | 88.54 (12)  |
| O7—V3—O5                             | 89.87 (18)  | O13—V7—V5                            | 49.01 (11)  |
| O8—V3—O5                             | 154.91 (18) | O13 <sup>i</sup> —V7—V5              | 127.24 (12) |
| O2—V3—O6                             | 100.03 (19) | O14—V7—V5 <sup>i</sup>               | 145.37 (15) |
| O7—V3—O6                             | 154.59 (17) | O14 <sup>i</sup> —V7—V5 <sup>i</sup> | 38.37 (13)  |
| O8—V3—O6                             | 88.95 (18)  | O6—V7—V5 <sup>i</sup>                | 88.54 (12)  |
| O5—V3—O6                             | 76.57 (15)  | O6 <sup>i</sup> —V7—V5 <sup>i</sup>  | 90.71 (12)  |
| O2—V3—O13 <sup>i</sup>               | 174.03 (19) | O13—V7—V5 <sup>i</sup>               | 127.24 (12) |
| O7—V3—O13 <sup>i</sup>               | 80.37 (16)  | O13 <sup>i</sup> —V7—V5 <sup>i</sup> | 49.01 (11)  |
| O8—V3—O13 <sup>i</sup>               | 80.84 (16)  | V5—V7—V5 <sup>i</sup>                | 176.25 (7)  |
| O5—V3—O13 <sup>i</sup>               | 75.79 (15)  | V2—O1—Mn1                            | 176.3 (3)   |
| O6—V3—O13 <sup>i</sup>               | 75.54 (14)  | V2—O3—V4                             | 113.8 (2)   |
| O2—V3—V2                             | 89.59 (15)  | V2—O4—V5                             | 114.3 (2)   |
| O7—V3—V2                             | 130.18 (15) | V6—O5—V3                             | 107.48 (19) |
| O8—V3—V2                             | 128.75 (14) | V6—O5—V2                             | 106.83 (18) |
| O5—V3—V2                             | 40.33 (12)  | V3—O5—V2                             | 100.27 (18) |
| O6—V3—V2                             | 39.80 (11)  | V7—O6—V2                             | 106.44 (18) |
| O13 <sup>i</sup> —V3—V2              | 84.45 (10)  | V7—O6—V3                             | 107.72 (18) |
| O2—V3—V5 <sup>i</sup>                | 136.00 (16) | V2—O6—V3                             | 100.38 (17) |
| O7—V3—V5 <sup>i</sup>                | 83.42 (14)  | V3—O7—V4 <sup>i</sup>                | 114.8 (2)   |
| O8—V3—V5 <sup>i</sup>                | 32.94 (13)  | V3—O8—V5 <sup>i</sup>                | 114.9 (2)   |
| O5—V3—V5 <sup>i</sup>                | 124.28 (12) | V5—O10—V4                            | 113.5 (2)   |
| O6—V3—V5 <sup>i</sup>                | 86.64 (11)  | V6—O12—V4                            | 109.8 (2)   |
| O13 <sup>i</sup> —V3—V5 <sup>i</sup> | 48.52 (10)  | V6—O13—V7                            | 101.55 (16) |
| V2—V3—V5 <sup>i</sup>                | 119.30 (4)  | V6—O13—V2                            | 94.78 (15)  |
| O9—V4—O10                            | 103.9 (2)   | V7—O13—V2                            | 93.34 (14)  |
| O9—V4—O7 <sup>i</sup>                | 102.1 (2)   | V6—O13—V3 <sup>i</sup>               | 92.73 (14)  |
| O10—V4—O7 <sup>i</sup>               | 91.83 (19)  | V7—O13—V3 <sup>i</sup>               | 93.04 (14)  |
| O9—V4—O3                             | 102.0 (2)   | V2—O13—V3 <sup>i</sup>               | 168.98 (19) |
| O10—V4—O3                            | 91.66 (19)  | V6—O13—V4                            | 88.32 (14)  |
| O7 <sup>i</sup> —V4—O3               | 154.04 (18) | V7—O13—V4                            | 170.1 (2)   |
| O9—V4—O12                            | 99.6 (2)    | V2—O13—V4                            | 86.37 (13)  |
| O10—V4—O12                           | 156.56 (19) | V3 <sup>i</sup> —O13—V4              | 85.80 (13)  |
| O7 <sup>i</sup> —V4—O12              | 83.15 (18)  | V6—O13—V5                            | 170.2 (2)   |
| O3—V4—O12                            | 83.47 (18)  | V7—O13—V5                            | 88.06 (14)  |
| O9—V4—O13                            | 173.7 (2)   | V2—O13—V5                            | 86.46 (13)  |
| O10—V4—O13                           | 82.46 (17)  | V3 <sup>i</sup> —O13—V5              | 84.79 (13)  |

|                         |             |               |            |
|-------------------------|-------------|---------------|------------|
| O7 <sup>i</sup> —V4—O13 | 77.84 (16)  | V4—O13—V5     | 82.05 (13) |
| O3—V4—O13               | 77.14 (16)  | V7—O14—V5     | 110.9 (2)  |
| O12—V4—O13              | 74.10 (15)  | Mn1—O1W—H1A   | 120 (9)    |
| O9—V4—V5                | 137.1 (2)   | Mn1—O1W—H1B   | 132 (6)    |
| O10—V4—V5               | 33.24 (13)  | H1A—O1W—H1B   | 107 (10)   |
| O7 <sup>i</sup> —V4—V5  | 83.91 (14)  | Mn1—O2W—H2A   | 119 (7)    |
| O3—V4—V5                | 85.01 (14)  | Mn1—O2W—H2B   | 116 (6)    |
| O12—V4—V5               | 123.32 (13) | H2A—O2W—H2B   | 101 (9)    |
| O13—V4—V5               | 49.23 (10)  | Mn1—O3W—H3A   | 115 (8)    |
| O9—V4—V6                | 130.8 (2)   | Mn1—O3W—H3B   | 121 (5)    |
| O10—V4—V6               | 125.37 (14) | H3A—O3W—H3B   | 107 (9)    |
| O7 <sup>i</sup> —V4—V6  | 78.24 (13)  | Mn1—O4W—H4A   | 115 (7)    |
| O3—V4—V6                | 78.80 (13)  | Mn1—O4W—H4B   | 108 (6)    |
| O12—V4—V6               | 31.19 (12)  | H4A—O4W—H4B   | 109 (9)    |
| O13—V4—V6               | 42.92 (10)  | Mn1—O5W—H5A   | 108 (10)   |
| V5—V4—V6                | 92.13 (4)   | Mn1—O5W—H5B   | 114 (9)    |
| O9—V4—V2                | 134.20 (18) | H5A—O5W—H5B   | 126 (10)   |
| O10—V4—V2               | 81.76 (13)  | C10—N1—H1C    | 109.5      |
| O7 <sup>i</sup> —V4—V2  | 123.37 (13) | C10—N1—H1D    | 109.5      |
| O3—V4—V2                | 32.27 (13)  | H1C—N1—H1D    | 109.5      |
| O12—V4—V2               | 81.98 (12)  | C10—N1—H1E    | 109.5      |
| O13—V4—V2               | 45.54 (9)   | H1C—N1—H1E    | 109.5      |
| V5—V4—V2                | 60.90 (3)   | H1D—N1—H1E    | 109.5      |
| V6—V4—V2                | 61.87 (3)   | N1—C10—C12    | 107.0 (6)  |
| O11—V5—O10              | 104.4 (2)   | N1—C10—C11    | 107.9 (5)  |
| O11—V5—O8 <sup>i</sup>  | 102.2 (2)   | C12—C10—C11   | 110.4 (6)  |
| O10—V5—O8 <sup>i</sup>  | 92.89 (19)  | N1—C10—C13    | 106.5 (6)  |
| O11—V5—O4               | 102.3 (2)   | C12—C10—C13   | 112.3 (7)  |
| O10—V5—O4               | 90.75 (18)  | C11—C10—C13   | 112.4 (6)  |
| O8 <sup>i</sup> —V5—O4  | 153.41 (18) | O11A—C11—C10  | 109.8 (6)  |
| O11—V5—O14              | 99.8 (2)    | O11A—C11—H11B | 109.7      |
| O10—V5—O14              | 155.59 (19) | C10—C11—H11B  | 109.7      |
| O8 <sup>i</sup> —V5—O14 | 84.32 (17)  | O11A—C11—H11C | 109.7      |
| O4—V5—O14               | 81.60 (17)  | C10—C11—H11C  | 109.7      |
| O11—V5—O13              | 173.5 (2)   | H11B—C11—H11C | 108.2      |
| O10—V5—O13              | 82.00 (17)  | C11—O11A—H11A | 109.5      |
| O8 <sup>i</sup> —V5—O13 | 78.27 (16)  | O12A—C12—C10  | 108.9 (6)  |
| O4—V5—O13               | 76.18 (15)  | O12A—C12—H12B | 109.9      |
| O14—V5—O13              | 73.68 (14)  | C10—C12—H12B  | 109.9      |
| O11—V5—V4               | 137.74 (19) | O12A—C12—H12C | 109.9      |
| O10—V5—V4               | 33.29 (14)  | C10—C12—H12C  | 109.9      |



|                                     |             |                             |            |
|-------------------------------------|-------------|-----------------------------|------------|
| O8 <sup>i</sup> —V5—V4              | 84.94 (14)  | H12B—C12—H12C               | 108.3      |
| O4—V5—V4                            | 83.76 (13)  | C12—O12A—H12A               | 109.5      |
| O14—V5—V4                           | 122.39 (12) | O13A—C13—C10                | 110.4 (9)  |
| O13—V5—V4                           | 48.72 (10)  | O13B—C13—C10                | 112.4 (11) |
| O11—V5—V7                           | 130.60 (19) | O13A—C13—H13C               | 109.6      |
| O10—V5—V7                           | 124.92 (15) | C10—C13—H13C                | 109.6      |
| O8 <sup>i</sup> —V5—V7              | 78.82 (13)  | O13A—C13—H13D               | 109.6      |
| O4—V5—V7                            | 77.53 (12)  | C10—C13—H13D                | 109.6      |
| O14—V5—V7                           | 30.77 (11)  | H13C—C13—H13D               | 108.1      |
| O13—V5—V7                           | 42.93 (10)  | O13B—C13—H13E               | 109.1      |
| V4—V5—V7                            | 91.65 (4)   | C10—C13—H13E                | 109.1      |
| O11—V5—V3 <sup>i</sup>              | 134.32 (17) | O13B—C13—H13F               | 109.1      |
| O10—V5—V3 <sup>i</sup>              | 82.75 (14)  | C10—C13—H13F                | 109.1      |
| O8 <sup>i</sup> —V5—V3 <sup>i</sup> | 32.17 (13)  | H13E—C13—H13F               | 107.8      |
| O4—V5—V3 <sup>i</sup>               | 122.87 (13) | C13—O13A—H13A               | 109.5      |
| O14—V5—V3 <sup>i</sup>              | 82.10 (11)  | C13—O13B—H13B               | 109.5      |
| O13—V5—V3 <sup>i</sup>              | 46.69 (9)   | H6A—O6WA—H6B                | 110 (4)    |
| V4—V5—V3 <sup>i</sup>               | 60.92 (3)   | H6C—O6WB—H6D                | 110 (4)    |
| V7—V5—V3 <sup>i</sup>               | 61.69 (3)   |                             |            |
| O1—V2—O3—V4                         | 174.8 (2)   | O14—V5—O10—V4               | −6.4 (6)   |
| O4—V2—O3—V4                         | 70.3 (2)    | O13—V5—O10—V4               | −1.5 (2)   |
| O6—V2—O3—V4                         | −34.8 (6)   | V7—V5—O10—V4                | −2.1 (3)   |
| O5—V2—O3—V4                         | −85.9 (2)   | V3 <sup>i</sup> —V5—O10—V4  | 45.64 (19) |
| O13—V2—O3—V4                        | −10.5 (2)   | O9—V4—O10—V5                | −178.9 (3) |
| V3—V2—O3—V4                         | −86.4 (2)   | O7 <sup>i</sup> —V4—O10—V5  | −76.0 (2)  |
| O9—V4—O3—V2                         | −176.2 (3)  | O3—V4—O10—V5                | 78.3 (2)   |
| O10—V4—O3—V2                        | −71.7 (2)   | O12—V4—O10—V5               | 1.0 (6)    |
| O7 <sup>i</sup> —V4—O3—V2           | 25.9 (6)    | O13—V4—O10—V5               | 1.5 (2)    |
| O12—V4—O3—V2                        | 85.3 (2)    | V6—V4—O10—V5                | 0.9 (3)    |
| O13—V4—O3—V2                        | 10.2 (2)    | V2—V4—O10—V5                | 47.49 (19) |
| V5—V4—O3—V2                         | −39.1 (2)   | O12 <sup>i</sup> —V6—O12—V4 | −179.3 (3) |
| V6—V4—O3—V2                         | 54.1 (2)    | O5—V6—O12—V4                | 80.9 (2)   |
| O1—V2—O4—V5                         | −176.1 (2)  | O5 <sup>i</sup> —V6—O12—V4  | −80.2 (2)  |
| O3—V2—O4—V5                         | −70.4 (2)   | O13 <sup>i</sup> —V6—O12—V4 | 0.7 (9)    |
| O6—V2—O4—V5                         | 85.9 (2)    | O13—V6—O12—V4               | 0.73 (19)  |
| O5—V2—O4—V5                         | 30.8 (6)    | V4 <sup>i</sup> —V6—O12—V4  | 179.93 (3) |
| O13—V2—O4—V5                        | 9.9 (2)     | O14 <sup>i</sup> —V7—O14—V5 | 178.4 (3)  |
| V3—V2—O4—V5                         | 85.5 (2)    | O6—V7—O14—V5                | −82.4 (2)  |
| V4—V2—O4—V5                         | −38.54 (19) | O6 <sup>i</sup> —V7—O14—V5  | 79.1 (2)   |
| O2—V3—O7—V4 <sup>i</sup>            | −174.8 (2)  | O13—V7—O14—V5               | −1.86 (18) |
| O8—V3—O7—V4 <sup>i</sup>            | −69.9 (2)   | O13 <sup>i</sup> —V7—O14—V5 | −0.3 (8)   |

|   |           |                            |             |
|---|-----------|----------------------------|-------------|
| O5—V3—O7—V4 <sup>i</sup>                | 85.5 (2)  | V5 <sup>i</sup> —V7—O14—V5 | −179.85 (2) |
| O6—V3—O7—V4 <sup>i</sup>                | 28.6 (6)  | N1—C10—C11—O11A            | 54.2 (7)    |
| O13 <sup>i</sup> —V3—O7—V4 <sup>i</sup> | 9.9 (2)   | C12—C10—C11—O11A           | 170.8 (6)   |
| V2—V3—O7—V4 <sup>i</sup>                | 84.1 (3)  | C13—C10—C11—O11A           | −63.0 (8)   |
| V5 <sup>i</sup> —V3—O7—V4 <sup>i</sup>  | −39.0 (2) | N1—C10—C12—O12A            | −62.1 (8)   |
| O2—V3—O8—V5 <sup>i</sup>                | 174.5 (2) | C11—C10—C12—O12A           | −179.3 (6)  |
| O7—V3—O8—V5 <sup>i</sup>                | 69.4 (2)  | C13—C10—C12—O12A           | 54.4 (9)    |
| O5—V3—O8—V5 <sup>i</sup>                | −31.4 (6) | N1—C10—C13—O13A            | −175.5 (8)  |
| O6—V3—O8—V5 <sup>i</sup>                | −85.5 (2) | C12—C10—C13—O13A           | 67.7 (10)   |
| O13 <sup>i</sup> —V3—O8—V5 <sup>i</sup> | −9.9 (2)  | C11—C10—C13—O13A           | −57.5 (10)  |
| V2—V3—O8—V5 <sup>i</sup>                | −85.1 (2) | N1—C10—C13—O13B            | −102.3 (14) |
| O11—V5—O10—V4                           | 179.6 (2) | C12—C10—C13—O13B           | 140.9 (14)  |
| O8 <sup>i</sup> —V5—O10—V4              | 76.2 (2)  | C11—C10—C13—O13B           | 15.8 (15)   |
| O4—V5—O10—V4                            | −77.4 (2) |                            |             |

Symmetry code: (i)  $-x+1, y, -z+1/2$ .

#### Hydrogen-bond geometry (Å, °)

| <i>D</i> —H··· <i>A</i>                                   | <i>D</i> —H | H··· <i>A</i> | <i>D</i> ··· <i>A</i> | <i>D</i> —H··· <i>A</i> |
|---|-------------|---------------|-----------------------|-------------------------|
| O1 <i>W</i> —H1 <i>A</i> ···O14 <sup>ii</sup>             | 0.70 (12)   | 2.01 (12)     | 2.703 (7)             | 167 (12)                |
| O1 <i>W</i> —H1 <i>B</i> ···O12 <sup>iii</sup>            | 0.70 (7)    | 2.04 (8)      | 2.727 (8)             | 169 (8)                 |
| O2 <i>W</i> —H2 <i>A</i> ···O5 <sup>iv</sup>              | 0.60 (7)    | 2.12 (7)      | 2.716 (7)             | 172 (9)                 |
| O2 <i>W</i> —H2 <i>B</i> ···O12 <i>A</i>                  | 0.87 (10)   | 2.01 (10)     | 2.858 (8)             | 164 (8)                 |
| O3 <i>W</i> —H3 <i>A</i> ···O7 <sup>iv</sup>              | 0.70 (9)    | 1.94 (9)      | 2.636 (7)             | 176 (10)                |
| O3 <i>W</i> —H3 <i>B</i> ···O11 <i>A</i> <sup>v</sup>     | 0.88 (8)    | 1.91 (8)      | 2.752 (8)             | 160 (7)                 |
| O4 <i>W</i> —H4 <i>A</i> ···O6 <sup>vi</sup>              | 0.82 (11)   | 1.90 (11)     | 2.708 (6)             | 167 (10)                |
| O4 <i>W</i> —H4 <i>B</i> ···O2 <i>W</i> <sup>vi</sup>     | 0.76 (9)    | 2.12 (9)      | 2.871 (7)             | 169 (9)                 |
| O5 <i>W</i> —H5 <i>A</i> ···O8 <sup>vi</sup>              | 0.55 (11)   | 2.18 (11)     | 2.725 (10)            | 170 (16)                |
| O5 <i>W</i> —H5 <i>B</i> ···O13 <i>A</i> <sup>v</sup>     | 0.83 (14)   | 2.12 (13)     | 2.699 (12)            | 127 (12)                |
| O5 <i>W</i> —H5 <i>B</i> ···O13 <i>B</i> <sup>v</sup>     | 0.83 (14)   | 1.95 (14)     | 2.77 (2)              | 168 (13)                |
| N1—H1 <i>C</i> ···O3 <i>W</i> <sup>vi</sup>               | 0.89        | 2.03          | 2.898 (7)             | 164                     |
| N1—H1 <i>D</i> ···O2                                      | 0.89        | 2.31          | 3.032 (7)             | 138                     |
| N1—H1 <i>D</i> ···O4 <i>W</i>                             | 0.89        | 2.45          | 3.105 (7)             | 130                     |
| N1—H1 <i>E</i> ···O4 <sup>vi</sup>                        | 0.89        | 1.91          | 2.787 (6)             | 166                     |
| C11—H11 <i>C</i> ···O11 <sup>vi</sup>                     | 0.97        | 2.46          | 3.392 (9)             | 160                     |
| O11 <i>A</i> —H11 <i>A</i> ···O6 <i>WA</i> <sup>vi</sup>  | 0.82        | 1.96          | 2.758 (12)            | 166                     |
| O12 <i>A</i> —H12 <i>A</i> ···O3 <sup>iv</sup>            | 0.82        | 1.94          | 2.756 (7)             | 174                     |
| C13—H13 <i>E</i> ···O2                                    | 0.97        | 2.40          | 3.280 (10)            | 151                     |
| O13 <i>B</i> —H13 <i>B</i> ···O6 <i>WB</i> <sup>vii</sup> | 0.77        | 1.92          | 2.60 (2)              | 148                     |
| O6 <i>WA</i> —H6 <i>A</i> ···O3                           | 0.82 (2)    | 2.23 (9)      | 2.966 (9)             | 150 (15)                |
| O6 <i>WA</i> —H6 <i>B</i> ···O10 <sup>viii</sup>          | 0.82 (2)    | 2.16 (5)      | 2.952 (10)            | 165 (17)                |
| O6 <i>WB</i> —H6 <i>C</i> ···O3                           | 0.82 (2)    | 2.03 (13)     | 2.802 (17)            | 156 (29)                |

$\text{O6}WB\cdots\text{H6}D\cdots\text{O10}^{\text{viii}}$       0.82 (2)      1.93 (8)      2.720 (19)      161 (24)

Symmetry codes: (ii)  $x+1/2, y+1/2, z$ ; (iii)  $x+1/2, y-1/2, z$ ; (iv)  $-x+3/2, y-1/2, -z+1/2$ ; (v)  $x, -y+1, z-1/2$ ; (vi)  $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$ ; (vii)  $x, -y+1, z+1/2$ ; (viii)  $-x+1, -y+1, -z$ .

### ANEXO 3 – TABELA CRISTALOGRAFICA DE V-Zn-tris

Crystal data and structure refinement for  $(\text{NH}_4)_2[\{\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6\}_2][\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$

|   |   |
|---|---|
| Identification code                               | mpf1115   |
| Elemental formula                                 | $\text{V}_{10} \text{O}_{28}, 2(\text{Zn O}_6 \text{H}_{12}), 2(\text{N H}_4), 4(\text{H}_2\text{O})$   |
| Formula weight                                    | 1412.48   |
| Crystal system, space group                       | Triclinic, P -1   |
| Unit cell dimensions                              | $a = 8.8563(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 64.8740(10)^\circ$<br>$b = 10.8891(3) \text{ \AA}$ $\beta = 74.9770(10)^\circ$<br>$c = 11.1195(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 70.9610(10)^\circ$ |
| Volume  | $908.58(4) \text{ \AA}^3$   |
| Z, Calculated density                             | 1, 2.581 $\text{Mg/m}^3$  |
| F(000)  | 696   |
| Absorption coefficient                            | $23.259 \text{ mm}^{-1}$  |
| Temperature                                       | 303(2) K  |
| Wavelength  | 1.54178 $\text{\AA}$  |
| Crystal colour, shape                             | translucent yellow prism  |
| Crystal size                                      | 0.183 x 0.117 x 0.038 mm  |
| Crystal mounting:                                 | on a MicroMount <sup>TM</sup> , in oil  |
| On the diffractometer:                            |   |
| Theta range for data collection                   | 4.436 to 77.489 $^\circ$  |
| Limiting indices                                  | $-11 \leq h \leq 11, -13 \leq k \leq 13, -13 \leq l \leq 14$  |
| Completeness to theta = 67.679 $^\circ$           | 99.9 %  |
| Absorption correction                             | Semi-empirical from equivalents   |
| Max. and min. transmission                        | 0.7542 and 0.3787   |
| Reflections collected (not including absences)    | 32022   |
| No. of unique reflections                         | 3831 [ $R_{\text{int}}$ for equivalents = 0.035]  |
| No. of 'observed' reflections ( $I > 2\sigma_I$ ) | 3720  |
| Structure determined by:                          | dual-space methods, in SHELXT   |
| Refinement:                                       | Full-matrix least-squares on $F^2$ , in SHELXL  |
| Data / restraints / parameters                    | 3831 / 27 / 342   |
| Goodness-of-fit on $F^2$                          | 1.061   |
| Final R indices ('observed' data)                 | $R_1 = 0.019, wR_2 = 0.051$   |
| Final R indices (all data)                        | $R_1 = 0.020, wR_2 = 0.052$   |
| Reflections weighted:                             | $w = [\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0.0307P)^2 + 0.3799P]^{-1}$ where  |
| $P = (\text{Fo}^2 + 2\text{Fc}^2)/3$              |   |
| Extinction coefficient                            | n/a   |

|                                     |                                  |
|-------------------------------------|----------------------------------|
| Largest diff. peak and hole         | 0.32 and -0.35 e.Å <sup>-3</sup> |
| Location of largest difference peak | 0.81 Å from O(11)                |

Table 1. Atomic coordinates ( $\times 10^5$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^4$ ) for MPF1115. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor. E.s.ds are in parentheses.

|       | x         | y         | z         | U(eq)    |
|-------|-----------|-----------|-----------|----------|
| V(1)  | 63313(3)  | 27670(3)  | 80296(3)  | 193.7(7) |
| V(2)  | 31208(3)  | 26208(3)  | 75799(3)  | 193.7(7) |
| V(3)  | 61747(3)  | 22286(3)  | 55285(3)  | 164.7(7) |
| V(4)  | 67403(3)  | 50608(3)  | 52208(2)  | 141.7(7) |
| V(5)  | 35308(3)  | 54854(3)  | 72625(3)  | 154.9(7) |
| O(1)  | 74173(17) | 19938(14) | 92137(13) | 327(3)   |
| O(2)  | 46006(14) | 19659(12) | 87347(11) | 221(2)   |
| O(3)  | 72110(14) | 16771(11) | 69711(11) | 208(2)   |
| O(4)  | 76452(13) | 40876(12) | 66290(11) | 198(2)   |
| O(5)  | 50703(13) | 43956(11) | 83766(11) | 193(2)   |
| O(6)  | 22429(13) | 42742(11) | 79779(11) | 196(2)   |
| O(7)  | 44074(14) | 15892(11) | 65609(11) | 204(2)   |
| O(8)  | 74015(12) | 36693(11) | 44531(11) | 163(2)   |
| O(9)  | 51980(12) | 64332(11) | 59042(10) | 155(2)   |
| O(10) | 25670(15) | 66713(13) | 78774(12) | 253(3)   |
| O(11) | 17845(16) | 17581(14) | 84208(13) | 309(3)   |
| O(12) | 71053(15) | 10703(12) | 48717(13) | 266(3)   |
| O(13) | 79166(13) | 61273(12) | 41445(12) | 203(2)   |
| O(14) | 51407(12) | 59931(10) | 37796(10) | 152(2)   |
| Zn(6) | 78055(2)  | 72854(2)  | 78745(2)  | 212.9(7) |
| O(1W) | 91846(17) | 65566(16) | 94028(14) | 341(3)   |
| O(2W) | 65329(18) | 81689(15) | 62446(14) | 325(3)   |
| O(3W) | 59717(18) | 62845(15) | 89528(14) | 321(3)   |
| O(4W) | 91057(19) | 55896(19) | 73260(20) | 510(5)   |
| O(5W) | 94589(18) | 84721(18) | 66590(16) | 412(4)   |
| O(6W) | 63799(17) | 89262(13) | 85409(13) | 284(3)   |
| N(7)  | 31903(19) | -8441(15) | 76843(17) | 244(3)   |
| O(8W) | -1210(20) | -6900(20) | 88570(20) | 535(4)   |
| O(9W) | 93520(20) | 83790(20) | 40800(18) | 482(4)   |

Table 2. Molecular dimensions. Bond lengths are in Ångstroms, angles in degrees [°] for MPF1115. E.s.ds are in parentheses.

|                   |            |                   |            |                      |            |
|-------------------|------------|-------------------|------------|----------------------|------------|
| V(1)-O(1)         | 1.5982(12) | V(3)-O(7)         | 1.8311(11) | V(5)-O(14)#1         | 2.2272(10) |
| V(1)-O(2)         | 1.8421(12) | V(3)-O(3)         | 1.8335(12) | V(5)-V(3)#1          | 3.0560(3)  |
| V(1)-O(3)         | 1.8731(12) | V(3)-O(8)         | 1.9791(11) | O(8)-V(5)#1          | 1.9994(11) |
| V(1)-O(5)         | 1.8990(11) | V(3)-O(9)#1       | 2.0041(11) | O(9)-V(3)#1          | 2.0041(11) |
| V(1)-O(4)         | 2.0242(12) | V(3)-O(14)#1      | 2.2423(10) | O(13)-V(2)#1         | 2.0629(12) |
| V(1)-O(14)#1      | 2.3397(11) | V(3)-V(5)#1       | 3.0560(3)  | O(14)-V(4)#1         | 2.1287(10) |
| V(1)-V(2)         | 3.0757(4)  | V(4)-O(13)        | 1.6819(11) | O(14)-V(5)#1         | 2.2272(10) |
| V(1)-V(4)         | 3.0828(4)  | V(4)-O(4)         | 1.7043(11) | O(14)-V(3)#1         | 2.2423(10) |
| V(2)-O(11)        | 1.6010(12) | V(4)-O(8)         | 1.9047(11) | O(14)-V(2)#1         | 2.3034(10) |
| V(2)-O(2)         | 1.8330(12) | V(4)-O(9)         | 1.9419(11) | O(14)-V(1)#1         | 2.3397(11) |
| V(2)-O(7)         | 1.8495(12) | V(4)-O(14)        | 2.1125(11) | Zn(6)-O(3W)          | 2.0734(13) |
| V(2)-O(6)         | 1.9044(11) | V(4)-O(14)#1      | 2.1287(10) | Zn(6)-O(1W)          | 2.0755(14) |
| V(2)-O(13)#1      | 2.0629(12) | V(4)-V(2)#1       | 3.0682(4)  | Zn(6)-O(4W)          | 2.0770(15) |
| V(2)-O(14)#1      | 2.3034(10) | V(5)-O(10)        | 1.6098(12) | Zn(6)-O(2W)          | 2.0860(14) |
| V(2)-V(4)#1       | 3.0682(4)  | V(5)-O(6)         | 1.8148(11) | Zn(6)-O(5W)          | 2.0895(15) |
| V(2)-V(3)         | 3.0945(4)  | V(5)-O(5)         | 1.8367(11) | Zn(6)-O(6W)          | 2.1220(13) |
| V(2)-V(5)         | 3.1183(4)  | V(5)-O(8)#1       | 1.9994(11) |                      |            |
| V(3)-O(12)        | 1.6111(12) | V(5)-O(9)         | 2.0101(11) |                      |            |
| O(1)-V(1)-O(2)    | 102.87(6)  | O(2)-V(1)-V(2)    | 33.09(4)   | O(2)-V(2)-O(6)       | 90.74(5)   |
| O(1)-V(1)-O(3)    | 102.69(6)  | O(3)-V(1)-V(2)    | 82.81(4)   | O(7)-V(2)-O(6)       | 154.31(5)  |
| O(2)-V(1)-O(3)    | 90.71(5)   | O(5)-V(1)-V(2)    | 84.39(4)   | O(11)-V(2)-O(13)#1   | 99.75(6)   |
| O(1)-V(1)-O(5)    | 101.93(6)  | O(4)-V(1)-V(2)    | 122.61(3)  | O(2)-V(2)-O(13)#1    | 156.79(5)  |
| O(2)-V(1)-O(5)    | 90.57(5)   | O(14)#1-V(1)-V(2) | 48.01(3)   | O(7)-V(2)-O(13)#1    | 83.98(5)   |
| O(3)-V(1)-O(5)    | 154.40(5)  | O(1)-V(1)-V(4)    | 132.44(5)  | O(6)-V(2)-O(13)#1    | 82.60(5)   |
| O(1)-V(1)-O(4)    | 101.43(6)  | O(2)-V(1)-V(4)    | 124.68(4)  | O(11)-V(2)-O(14)#1   | 174.21(6)  |
| O(2)-V(1)-O(4)    | 155.69(5)  | O(3)-V(1)-V(4)    | 79.29(4)   | O(2)-V(2)-O(14)#1    | 82.28(4)   |
| O(3)-V(1)-O(4)    | 84.79(5)   | O(5)-V(1)-V(4)    | 79.00(3)   | O(7)-V(2)-O(14)#1    | 78.29(4)   |
| O(5)-V(1)-O(4)    | 83.59(5)   | O(4)-V(1)-V(4)    | 31.01(3)   | O(6)-V(2)-O(14)#1    | 77.06(4)   |
| O(1)-V(1)-O(14)#1 | 175.99(6)  | O(14)#1-V(1)-V(4) | 43.60(3)   | O(13)#1-V(2)-O(14)#1 | 74.57(4)   |
| O(2)-V(1)-O(14)#1 | 81.08(4)   | V(2)-V(1)-V(4)    | 91.603(10) | O(11)-V(2)-V(4)#1    | 130.83(5)  |
| O(3)-V(1)-O(14)#1 | 77.77(4)   | O(11)-V(2)-O(2)   | 103.36(6)  | O(2)-V(2)-V(4)#1     | 125.74(4)  |
| O(5)-V(1)-O(14)#1 | 77.17(4)   | O(11)-V(2)-O(7)   | 102.45(6)  | O(7)-V(2)-V(4)#1     | 79.43(4)   |
| O(4)-V(1)-O(14)#1 | 74.61(4)   | O(2)-V(2)-O(7)    | 93.06(5)   | O(6)-V(2)-V(4)#1     | 77.76(3)   |
| O(1)-V(1)-V(2)    | 135.95(5)  | O(11)-V(2)-O(6)   | 101.35(6)  | O(13)#1-V(2)-V(4)#1  | 31.09(3)   |

|                     |            |                     |             |                     |             |
|---------------------|------------|---------------------|-------------|---------------------|-------------|
| O(14)#1-V(2)-V(4)#1 | 43.48(3)   | O(8)-V(3)-O(14)#1   | 76.32(4)    | O(8)-V(4)-V(1)      | 89.43(3)    |
| O(11)-V(2)-V(1)     | 136.64(5)  | O(9)#1-V(3)-O(14)#1 | 75.89(4)    | O(9)-V(4)-V(1)      | 89.32(3)    |
| O(2)-V(2)-V(1)      | 33.28(4)   | O(12)-V(3)-V(5)#1   | 89.05(5)    | O(14)-V(4)-V(1)     | 127.27(3)   |
| O(7)-V(2)-V(1)      | 84.87(4)   | O(7)-V(3)-V(5)#1    | 129.59(4)   | O(14)#1-V(4)-V(1)   | 49.29(3)    |
| O(6)-V(2)-V(1)      | 84.47(4)   | O(3)-V(3)-V(5)#1    | 131.09(4)   | V(2)#1-V(4)-V(1)    | 175.722(11) |
| O(13)#1-V(2)-V(1)   | 123.59(3)  | O(8)-V(3)-V(5)#1    | 40.06(3)    | O(10)-V(5)-O(6)     | 102.32(6)   |
| O(14)#1-V(2)-V(1)   | 49.02(3)   | O(9)#1-V(3)-V(5)#1  | 40.50(3)    | O(10)-V(5)-O(5)     | 102.54(6)   |
| V(4)#1-V(2)-V(1)    | 92.500(10) | O(14)#1-V(3)-V(5)#1 | 84.99(3)    | O(6)-V(5)-O(5)      | 95.67(5)    |
| O(11)-V(2)-V(3)     | 134.96(5)  | O(12)-V(3)-V(2)     | 135.58(5)   | O(10)-V(5)-O(8)#1   | 99.26(6)    |
| O(2)-V(2)-V(3)      | 83.00(4)   | O(7)-V(3)-V(2)      | 32.97(4)    | O(6)-V(5)-O(8)#1    | 90.06(5)    |
| O(7)-V(2)-V(3)      | 32.60(3)   | O(3)-V(3)-V(2)      | 82.86(4)    | O(5)-V(5)-O(8)#1    | 155.67(5)   |
| O(6)-V(2)-V(3)      | 123.34(3)  | O(8)-V(3)-V(2)      | 124.24(3)   | O(10)-V(5)-O(9)     | 99.94(6)    |
| O(13)#1-V(2)-V(3)   | 82.23(3)   | O(9)#1-V(3)-V(2)    | 86.84(3)    | O(6)-V(5)-O(9)      | 155.54(5)   |
| O(14)#1-V(2)-V(3)   | 46.27(3)   | O(14)#1-V(3)-V(2)   | 47.93(3)    | O(5)-V(5)-O(9)      | 89.24(5)    |
| V(4)#1-V(2)-V(3)    | 62.175(8)  | V(5)#1-V(3)-V(2)    | 119.823(10) | O(8)#1-V(5)-O(9)    | 76.41(4)    |
| V(1)-V(2)-V(3)      | 60.753(9)  | O(13)-V(4)-O(4)     | 107.07(6)   | O(10)-V(5)-O(14)#1  | 174.57(5)   |
| O(11)-V(2)-V(5)     | 133.40(5)  | O(13)-V(4)-O(8)     | 98.69(5)    | O(6)-V(5)-O(14)#1   | 80.85(4)    |
| O(2)-V(2)-V(5)      | 81.39(4)   | O(4)-V(4)-O(8)      | 97.49(5)    | O(5)-V(5)-O(14)#1   | 81.38(4)    |
| O(7)-V(2)-V(5)      | 123.79(4)  | O(13)-V(4)-O(9)     | 96.37(5)    | O(8)#1-V(5)-O(14)#1 | 76.21(4)    |
| O(6)-V(2)-V(5)      | 32.14(3)   | O(4)-V(4)-O(9)      | 96.43(5)    | O(9)-V(5)-O(14)#1   | 76.21(4)    |
| O(13)#1-V(2)-V(5)   | 81.22(3)   | O(8)-V(4)-O(9)      | 155.49(5)   | O(10)-V(5)-V(3)#1   | 89.53(5)    |
| O(14)#1-V(2)-V(5)   | 45.50(3)   | O(13)-V(4)-O(14)    | 87.91(5)    | O(6)-V(5)-V(3)#1    | 129.63(4)   |
| V(4)#1-V(2)-V(5)    | 61.023(8)  | O(4)-V(4)-O(14)     | 164.97(5)   | O(5)-V(5)-V(3)#1    | 129.59(4)   |
| V(1)-V(2)-V(5)      | 60.725(8)  | O(8)-V(4)-O(14)     | 81.03(4)    | O(8)#1-V(5)-V(3)#1  | 39.57(3)    |
| V(3)-V(2)-V(5)      | 91.562(9)  | O(9)-V(4)-O(14)     | 80.31(4)    | O(9)-V(5)-V(3)#1    | 40.35(3)    |
| O(12)-V(3)-O(7)     | 102.74(6)  | O(13)-V(4)-O(14)#1  | 165.82(5)   | O(14)#1-V(5)-V(3)#1 | 85.06(3)    |
| O(12)-V(3)-O(3)     | 103.72(6)  | O(4)-V(4)-O(14)#1   | 87.01(5)    | O(10)-V(5)-V(2)     | 136.07(5)   |
| O(7)-V(3)-O(3)      | 93.82(5)   | O(8)-V(4)-O(14)#1   | 80.68(4)    | O(6)-V(5)-V(2)      | 33.93(4)    |
| O(12)-V(3)-O(8)     | 99.80(6)   | O(9)-V(4)-O(14)#1   | 80.00(4)    | O(5)-V(5)-V(2)      | 84.12(4)    |
| O(7)-V(3)-O(8)      | 155.08(5)  | O(14)-V(4)-O(14)#1  | 77.98(4)    | O(8)#1-V(5)-V(2)    | 87.65(3)    |
| O(3)-V(3)-O(8)      | 91.04(5)   | O(13)-V(4)-V(2)#1   | 39.30(4)    | O(9)-V(5)-V(2)      | 123.73(3)   |
| O(12)-V(3)-O(9)#1   | 98.79(6)   | O(4)-V(4)-V(2)#1    | 146.35(4)   | O(14)#1-V(5)-V(2)   | 47.53(3)    |
| O(7)-V(3)-O(9)#1    | 89.10(5)   | O(8)-V(4)-V(2)#1    | 90.83(3)    | V(3)#1-V(5)-V(2)    | 119.657(11) |
| O(3)-V(3)-O(9)#1    | 156.04(5)  | O(9)-V(4)-V(2)#1    | 88.67(3)    | V(2)-O(2)-V(1)      | 113.62(6)   |
| O(8)-V(3)-O(9)#1    | 77.01(4)   | O(14)-V(4)-V(2)#1   | 48.61(3)    | V(3)-O(3)-V(1)      | 114.65(6)   |
| O(12)-V(3)-O(14)#1  | 173.93(5)  | O(14)#1-V(4)-V(2)#1 | 126.58(3)   | V(4)-O(4)-V(1)      | 111.26(6)   |
| O(7)-V(3)-O(14)#1   | 80.30(4)   | O(13)-V(4)-V(1)     | 144.79(4)   | V(5)-O(5)-V(1)      | 113.88(6)   |
| O(3)-V(3)-O(14)#1   | 81.17(4)   | O(4)-V(4)-V(1)      | 37.73(4)    | V(5)-O(6)-V(2)      | 113.93(6)   |

|                     |           |                     |           |                   |           |
|---------------------|-----------|---------------------|-----------|-------------------|-----------|
| V(3)-O(7)-V(2)      | 114.44(6) | V(5)#1-O(14)-V(3)#1 | 170.05(5) | O(1W)-Zn(6)-O(6W) | 89.27(6)  |
| V(4)-O(8)-V(3)      | 108.22(5) | V(4)-O(14)-V(2)#1   | 87.91(4)  | O(2W)-Zn(6)-O(5W) | 87.54(6)  |
| V(4)-O(8)-V(5)#1    | 107.12(5) | V(4)#1-O(14)-V(2)#1 | 169.97(5) | O(2W)-Zn(6)-O(6W) | 89.35(6)  |
| V(3)-O(8)-V(5)#1    | 100.37(5) | V(5)#1-O(14)-V(2)#1 | 86.97(4)  | O(3W)-Zn(6)-O(1W) | 98.30(6)  |
| V(4)-O(9)-V(3)#1    | 107.49(5) | V(3)#1-O(14)-V(2)#1 | 85.79(4)  | O(3W)-Zn(6)-O(2W) | 86.80(6)  |
| V(4)-O(9)-V(5)      | 107.32(5) | V(4)-O(14)-V(1)#1   | 170.87(5) | O(3W)-Zn(6)-O(4W) | 90.84(7)  |
| V(3)#1-O(9)-V(5)    | 99.16(5)  | V(4)#1-O(14)-V(1)#1 | 87.11(4)  | O(3W)-Zn(6)-O(5W) | 173.55(6) |
| V(4)-O(13)-V(2)#1   | 109.61(6) | V(5)#1-O(14)-V(1)#1 | 86.53(4)  | O(3W)-Zn(6)-O(6W) | 85.36(6)  |
| V(4)-O(14)-V(4)#1   | 102.02(4) | V(3)#1-O(14)-V(1)#1 | 85.81(4)  | O(4W)-Zn(6)-O(2W) | 91.57(7)  |
| V(4)-O(14)-V(5)#1   | 92.71(4)  | V(2)#1-O(14)-V(1)#1 | 82.97(3)  | O(4W)-Zn(6)-O(5W) | 92.40(8)  |
| V(4)#1-O(14)-V(5)#1 | 93.89(4)  | O(1W)-Zn(6)-O(2W)   | 174.59(6) | O(4W)-Zn(6)-O(6W) | 176.03(7) |
| V(4)-O(14)-V(3)#1   | 93.85(4)  | O(1W)-Zn(6)-O(4W)   | 90.16(7)  | O(5W)-Zn(6)-O(6W) | 91.49(6)  |
| V(4)#1-O(14)-V(3)#1 | 92.06(4)  | O(1W)-Zn(6)-O(5W)   | 87.27(6)  |                   |           |

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+1,-y+1,-z+1



Table 3. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^4$ ) for the expression:

$$\exp \{-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]\}$$

E.s.ds are in parentheses.

|       | $U_{11}$  | $U_{22}$  | $U_{33}$  | $U_{23}$  | $U_{13}$  | $U_{12}$   |
|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|
| V(1)  | 253.7(14) | 165.1(13) | 155.2(13) | -44.0(11) | -63.5(10) | -37.1(10)  |
| V(2)  | 244.3(14) | 162.3(13) | 180.5(14) | -54.5(11) | 14.2(10)  | -104.7(10) |
| V(3)  | 217.9(13) | 115.1(13) | 154.8(13) | -52.5(10) | -20.0(10) | -35.2(10)  |
| V(4)  | 149.7(12) | 141.2(13) | 154.6(13) | -60.6(10) | -25.2(9)  | -51.4(9)   |
| V(5)  | 194.1(13) | 138.9(13) | 144.8(13) | -65.9(10) | 0.2(9)    | -58.6(10)  |
| O(1)  | 406(7)    | 306(7)    | 251(6)    | -69(5)    | -160(5)   | -24(5)     |
| O(2)  | 320(6)    | 174(5)    | 157(5)    | -39(4)    | -18(4)    | -89(5)     |
| O(3)  | 257(6)    | 162(5)    | 190(5)    | -63(4)    | -59(4)    | -17(4)     |
| O(4)  | 207(5)    | 201(5)    | 204(5)    | -75(4)    | -59(4)    | -52(4)     |
| O(5)  | 255(5)    | 187(5)    | 156(5)    | -71(4)    | -35(4)    | -65(4)     |
| O(6)  | 233(5)    | 188(5)    | 182(5)    | -83(4)    | 27(4)     | -96(4)     |
| O(7)  | 274(6)    | 154(5)    | 198(5)    | -65(4)    | -1(4)     | -96(4)     |
| O(8)  | 169(5)    | 152(5)    | 178(5)    | -71(4)    | -22(4)    | -41(4)     |
| O(9)  | 188(5)    | 144(5)    | 154(5)    | -63(4)    | -19(4)    | -62(4)     |
| O(10) | 285(6)    | 240(6)    | 276(6)    | -159(5)   | 14(5)     | -74(5)     |
| O(11) | 371(7)    | 300(6)    | 293(7)    | -120(5)   | 70(5)     | -207(5)    |
| O(12) | 350(6)    | 180(5)    | 260(6)    | -113(5)   | -38(5)    | -18(5)     |
| O(13) | 198(5)    | 208(5)    | 227(6)    | -83(5)    | -11(4)    | -91(4)     |
| O(14) | 180(5)    | 135(5)    | 151(5)    | -54(4)    | -18(4)    | -56(4)     |
| Zn(6) | 216.5(11) | 230.3(12) | 205.6(12) | -85.1(9)  | -27.2(8)  | -69.2(8)   |
| O(1W) | 301(7)    | 460(8)    | 231(7)    | -107(6)   | -61(5)    | -66(6)     |
| O(2W) | 427(8)    | 343(7)    | 268(7)    | -54(6)    | -128(6)   | -198(6)    |
| O(3W) | 478(8)    | 360(7)    | 218(6)    | -115(6)   | 57(6)     | -291(6)    |
| O(4W) | 273(7)    | 570(10)   | 968(14)   | -605(11)  | -193(8)   | 58(7)      |
| O(5W) | 302(7)    | 491(9)    | 377(8)    | -43(7)    | -22(6)    | -199(7)    |
| O(6W) | 417(7)    | 187(6)    | 212(6)    | -69(5)    | -19(5)    | -59(5)     |
| N(7)  | 288(7)    | 186(7)    | 314(8)    | -104(6)   | -34(6)    | -120(6)    |
| O(8W) | 434(9)    | 677(12)   | 517(10)   | -271(9)   | 33(8)     | -177(8)    |
| O(9W) | 391(9)    | 570(11)   | 451(9)    | -220(8)   | 31(7)     | -104(8)    |

Table 4. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for MPF1115. Most of hydrogen atoms were included in idealised positions with  $U(\text{iso})$ 's set at  $1.2 \cdot U(\text{eq})$  of the parent carbon atoms.

|       | x         | y         | z         | U(eq)   |
|-------|-----------|-----------|-----------|---------|
| H(1A) | 8830(40)  | 6200(40)  | 10180(20) | 77(11)  |
| H(1B) | 10130(30) | 6430(50)  | 9380(50)  | 133(18) |
| H(2A) | 6220(30)  | 7620(20)  | 6130(30)  | 42(7)   |
| H(2B) | 7190(50)  | 8450(50)  | 5630(40)  | 136(19) |
| H(3A) | 5910(30)  | 5620(20)  | 8800(20)  | 40(7)   |
| H(3B) | 5800(30)  | 6000(30)  | 9754(17)  | 49(8)   |
| H(4A) | 8770(30)  | 5180(30)  | 7050(30)  | 59(9)   |
| H(4B) | 10030(20) | 5280(30)  | 7380(30)  | 67(9)   |
| H(5A) | 10400(30) | 8220(40)  | 6710(40)  | 108(15) |
| H(5B) | 9340(70)  | 8930(60)  | 5880(30)  | 170(20) |
| H(6A) | 6100(30)  | 8750(30)  | 9335(17)  | 40(7)   |
| H(6B) | 6380(40)  | 9746(19)  | 8160(30)  | 58(9)   |
| H(7A) | 3650(40)  | -200(30)  | 7380(30)  | 91(12)  |
| H(7B) | 2340(30)  | -650(30)  | 8120(30)  | 78(11)  |
| H(7C) | 3800(40)  | -1580(30) | 8140(30)  | 111(15) |
| H(7D) | 3210(50)  | -1060(40) | 7050(30)  | 116(16) |
| H(8A) | -390(90)  | -1080(70) | 9680(30)  | 230(30) |
| H(8B) | 60(140)   | 80(60)    | 8670(80)  | 360(60) |
| H(9A) | 10320(30) | 8380(50)  | 3890(40)  | 115(16) |
| H(9B) | 9360(50)  | 7570(30)  | 4230(50)  | 109(16) |

Table 5. Torsion angles, in degrees, for MPF1115. E.s.ds are in parentheses.

|                        |            |                           |            |
|------------------------|------------|---------------------------|------------|
| O(11)-V(2)-O(2)-V(1)   | 179.41(7)  | O(10)-V(5)-O(6)-V(2)      | -174.80(7) |
| O(7)-V(2)-O(2)-V(1)    | 75.84(7)   | O(5)-V(5)-O(6)-V(2)       | -70.61(7)  |
| O(6)-V(2)-O(2)-V(1)    | -78.74(7)  | O(8)#1-V(5)-O(6)-V(2)     | 85.70(6)   |
| O(13)#1-V(2)-O(2)-V(1) | -6.01(17)  | O(9)-V(5)-O(6)-V(2)       | 30.10(15)  |
| O(14)#1-V(2)-O(2)-V(1) | -1.90(6)   | O(14)#1-V(5)-O(6)-V(2)    | 9.68(6)    |
| V(4)#1-V(2)-O(2)-V(1)  | -3.33(8)   | V(3)#1-V(5)-O(6)-V(2)     | 85.41(7)   |
| V(3)-V(2)-O(2)-V(1)    | 44.77(5)   | O(12)-V(3)-O(7)-V(2)      | 175.62(7)  |
| V(5)-V(2)-O(2)-V(1)    | -47.89(5)  | O(3)-V(3)-O(7)-V(2)       | 70.62(7)   |
| O(1)-V(1)-O(2)-V(2)    | -178.82(7) | O(8)-V(3)-O(7)-V(2)       | -30.13(15) |
| O(3)-V(1)-O(2)-V(2)    | -75.62(7)  | O(9)#1-V(3)-O(7)-V(2)     | -85.57(6)  |
| O(5)-V(1)-O(2)-V(2)    | 78.80(7)   | O(14)#1-V(3)-O(7)-V(2)    | -9.73(6)   |
| O(4)-V(1)-O(2)-V(2)    | 3.23(16)   | V(5)#1-V(3)-O(7)-V(2)     | -84.88(7)  |
| O(14)#1-V(1)-O(2)-V(2) | 1.88(6)    | O(11)-V(2)-O(7)-V(3)      | -176.34(7) |
| V(4)-V(1)-O(2)-V(2)    | 1.82(8)    | O(2)-V(2)-O(7)-V(3)       | -71.93(7)  |
| O(12)-V(3)-O(3)-V(1)   | -176.69(7) | O(6)-V(2)-O(7)-V(3)       | 26.16(16)  |
| O(7)-V(3)-O(3)-V(1)    | -72.57(7)  | O(13)#1-V(2)-O(7)-V(3)    | 84.97(6)   |
| O(8)-V(3)-O(3)-V(1)    | 82.97(6)   | O(14)#1-V(2)-O(7)-V(3)    | 9.54(6)    |
| O(9)#1-V(3)-O(3)-V(1)  | 23.82(16)  | V(4)#1-V(2)-O(7)-V(3)     | 53.88(5)   |
| O(14)#1-V(3)-O(3)-V(1) | 6.98(6)    | V(1)-V(2)-O(7)-V(3)       | -39.64(5)  |
| V(5)#1-V(3)-O(3)-V(1)  | 82.34(7)   | V(5)-V(2)-O(7)-V(3)       | 9.75(8)    |
| V(2)-V(3)-O(3)-V(1)    | -41.42(5)  | O(4)-V(4)-O(13)-V(2)#1    | -178.77(5) |
| O(1)-V(1)-O(3)-V(3)    | 177.32(7)  | O(8)-V(4)-O(13)-V(2)#1    | 80.58(6)   |
| O(2)-V(1)-O(3)-V(3)    | 73.95(7)   | O(9)-V(4)-O(13)-V(2)#1    | -80.02(6)  |
| O(5)-V(1)-O(3)-V(3)    | -18.84(15) | O(14)-V(4)-O(13)-V(2)#1   | -0.01(6)   |
| O(4)-V(1)-O(3)-V(3)    | -82.12(6)  | O(14)#1-V(4)-O(13)-V(2)#1 | -5.8(2)    |
| O(14)#1-V(1)-O(3)-V(3) | -6.77(6)   | V(1)-V(4)-O(13)-V(2)#1    | -177.93(2) |
| V(2)-V(1)-O(3)-V(3)    | 41.74(5)   |                           |            |
| V(4)-V(1)-O(3)-V(3)    | -51.28(5)  |                           |            |
| O(13)-V(4)-O(4)-V(1)   | 179.21(5)  |                           |            |
| O(8)-V(4)-O(4)-V(1)    | -79.26(6)  |                           |            |
| O(9)-V(4)-O(4)-V(1)    | 80.50(6)   |                           |            |
| O(14)-V(4)-O(4)-V(1)   | 4.0(2)     |                           |            |
| O(14)#1-V(4)-O(4)-V(1) | 0.92(6)    |                           |            |
| V(2)#1-V(4)-O(4)-V(1)  | 177.80(2)  |                           |            |
| O(10)-V(5)-O(5)-V(1)   | 174.69(6)  |                           |            |
| O(6)-V(5)-O(5)-V(1)    | 70.70(7)   |                           |            |
| O(8)#1-V(5)-O(5)-V(1)  | -32.14(15) |                           |            |
| O(9)-V(5)-O(5)-V(1)    | -85.30(6)  |                           |            |
| O(14)#1-V(5)-O(5)-V(1) | -9.13(6)   |                           |            |
| V(3)#1-V(5)-O(5)-V(1)  | -85.34(6)  |                           |            |
| V(2)-V(5)-O(5)-V(1)    | 38.73(5)   |                           |            |
| O(1)-V(1)-O(5)-V(5)    | -175.20(7) |                           |            |
| O(2)-V(1)-O(5)-V(5)    | -71.91(6)  |                           |            |
| O(3)-V(1)-O(5)-V(5)    | 20.92(15)  |                           |            |
| O(4)-V(1)-O(5)-V(5)    | 84.43(6)   |                           |            |
| O(14)#1-V(1)-O(5)-V(5) | 8.81(5)    |                           |            |
| V(2)-V(1)-O(5)-V(5)    | -39.35(5)  |                           |            |
| V(4)-V(1)-O(5)-V(5)    | 53.38(5)   |                           |            |

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+1,-y+1,-z+1

Table 6. Dimensions of hydrogen bonds in MPF1115, in Ångstroms and degrees [°].

| D-H...A               | d(D-H)    | d(H...A)  | d(D...A)   | <(DHA)  |
|-----------------------|-----------|-----------|------------|---------|
| O(1W)-H(1A)...O(6)#2  | 0.809(18) | 1.94(2)   | 2.7385(18) | 168(4)  |
| O(1W)-H(1B)...O(10)#3 | 0.803(19) | 2.37(3)   | 3.0489(19) | 143(5)  |
| O(2W)-H(2A)...O(9)    | 0.804(17) | 1.922(18) | 2.7221(18) | 173(3)  |
| O(2W)-H(2B)...O(9W)   | 0.79(2)   | 2.22(3)   | 2.978(2)   | 159(5)  |
| O(3W)-H(3A)...O(5)    | 0.833(17) | 1.975(18) | 2.7809(18) | 162(2)  |
| O(3W)-H(3B)...O(5)#2  | 0.800(17) | 1.930(18) | 2.7159(17) | 168(3)  |
| O(4W)-H(4A)...O(4)    | 0.800(18) | 2.023(19) | 2.815(2)   | 171(3)  |
| O(4W)-H(4B)...O(6)#3  | 0.789(18) | 2.029(19) | 2.8042(19) | 167(3)  |
| O(5W)-H(5A)...O(10)#3 | 0.796(19) | 2.35(3)   | 3.068(2)   | 150(4)  |
| O(5W)-H(5B)...O(12)#4 | 0.81(2)   | 2.55(5)   | 3.134(2)   | 130(5)  |
| O(5W)-H(5B)...O(9W)   | 0.81(2)   | 2.31(5)   | 2.939(3)   | 134(6)  |
| O(6W)-H(6A)...O(2)#2  | 0.807(17) | 1.951(17) | 2.7500(17) | 170(3)  |
| O(6W)-H(6B)...O(3)#4  | 0.809(17) | 2.205(19) | 2.9822(17) | 161(3)  |
| N(7)-H(7A)...O(7)     | 0.830(17) | 2.024(18) | 2.8456(18) | 170(3)  |
| N(7)-H(7B)...O(8W)    | 0.799(17) | 2.13(2)   | 2.865(2)   | 153(3)  |
| N(7)-H(7C)...O(3W)#5  | 0.837(17) | 2.478(19) | 3.296(2)   | 166(4)  |
| N(7)-H(7D)...O(12)#6  | 0.823(17) | 2.23(2)   | 3.038(2)   | 165(4)  |
| O(8W)-H(8A)...O(11)#7 | 0.84(2)   | 2.11(3)   | 2.916(2)   | 162(7)  |
| O(8W)-H(8B)...O(11)   | 0.83(2)   | 2.64(5)   | 3.406(2)   | 155(10) |
| O(9W)-H(9A)...O(3)#8  | 0.827(19) | 2.14(2)   | 2.954(2)   | 168(4)  |
| O(9W)-H(9B)...O(13)   | 0.821(19) | 2.37(3)   | 3.077(2)   | 145(4)  |

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+1,-y+1,-z+1 #2 -x+1,-y+1,-z+2 #3 x+1,y,z #4 x,y+1,z #5 x,y-1,z #6 -x+1,-y,-z+1 #7 -x,-y,-z+2 #8 -x+2,-y+1,-z+1

## ANEXO 4 – TABELA CRISTALOGRÁFICA DE V-Gd

Crystal data and structure refinement for  $[\{\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_8\}_2][\text{V}_{10}\text{O}_{28}]\cdot 9(\text{H}_2\text{O})$

|   |  |                            |
|---|--|----------------------------|
| Identification code                               | MPF1118  |                            |
| Elemental formula                                 | $\text{V}_{10}\text{O}_{28}, 2(\text{Gd H}_{16}\text{O}_8), 9(\text{H}_2\text{O})$ |                            |
| Formula weight                                    | 1722.30  |                            |
| Crystal system, space group                       | Triclinic, P -1  |                            |
| Unit cell dimensions                              | $a = 9.1997(4) \text{ \AA}$  | $\alpha = 68.733(2)^\circ$ |
|   | $b = 10.0420(4) \text{ \AA}$   | $\beta = 77.581(2)^\circ$  |
|   | $c = 12.7599(6) \text{ \AA}$   | $\gamma = 89.352(2)^\circ$ |
| Volume  | $1069.94(8) \text{ \AA}^3$   |                            |
| Z, Calculated density                             | 1, 2.673 Mg/m <sup>3</sup>   |                            |
| F(000)  | 832  |                            |
| Absorption coefficient                            | $5.267 \text{ mm}^{-1}$  |                            |
| Temperature                                       | 301(2) K   |                            |
| Wavelength  | $0.71073 \text{ \AA}$  |                            |
| Crystal colour, shape                             | translucent yellow plate   |                            |
| Crystal size                                      | $0.120 \times 0.113 \times 0.053 \text{ mm}$                                       |                            |
| Crystal mounting:                                 | on a MicroMount <sup>TM</sup> , in oil   |                            |
| On the diffractometer:                            |  |                            |
| Theta range for data collection                   | 3.018 to 27.499 °  |                            |
| Limiting indices                                  | $-11 \leq h \leq 11, -13 \leq k \leq 13, -16 \leq l \leq 16$                       |                            |
| Completeness to theta = 25.242 °                  | 99.8 %   |                            |
| Absorption correction                             | Semi-empirical from equivalents  |                            |
| Max. and min. transmission                        | 0.7457 and 0.6554  |                            |
| Reflections collected (not including absences)    | 143423   |                            |
| No. of unique reflections                         | 4908 [ $R_{\text{int}}$ for equivalents = 0.046]                                   |                            |
| No. of 'observed' reflections ( $I > 2\sigma_I$ ) | 4590   |                            |
| Structure determined by:                          | dual methods, in SHELXS  |                            |
| Refinement:                                       | Full-matrix least-squares on $F^2$ , in SHELXL                                     |                            |
| Data / restraints / parameters                    | 4908 / 27 / 392  |                            |
| Goodness-of-fit on $F^2$                          | 1.081  |                            |
| Final R indices ('observed' data)                 | $R_1 = 0.013, wR_2 = 0.030$  |                            |
| Final R indices (all data)                        | $R_1 = 0.016, wR_2 = 0.031$  |                            |
| Reflections weighted:                             | $w = [\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0.0149\text{P})^2 + 0.6104\text{P}]^{-1}$ where     |                            |
| $\text{P} = (\text{Fo}^2 + 2\text{Fc}^2)/3$       |  |                            |
| Extinction coefficient                            | n/a  |                            |
| Largest diff. peak and hole                       | 0.37 and -0.35 e.Å <sup>-3</sup>   |                            |
| Location of largest difference peak               | 0.93 Å from O(9W)  |                            |

Table 1. Atomic coordinates ( $\times 10^5$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^4$ ) for MPF1118.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor. E.s.ds are in parentheses.

|        | x          | y           | z           | $U(\text{eq})$ | S.o.f.# |
|--------|------------|-------------|-------------|----------------|---------|
| V(1)   | 43301(3)   | 35223(3)    | 79624(2)    | 147.7(6)       |         |
| V(2)   | 32406(3)   | 49072(3)    | 57139(2)    | 99.7(5)        |         |
| V(3)   | 50683(3)   | 21668(3)    | 61222(2)    | 120.1(6)       |         |
| V(4)   | 75801(3)   | 36990(3)    | 66416(2)    | 136.1(6)       |         |
| V(5)   | 58498(3)   | 64453(3)    | 62118(2)    | 126.4(6)       |         |
| O(1)   | 33953(15)  | 29905(14)   | 92787(11)   | 241(3)         |         |
| O(2)   | 25818(13)  | 42603(13)   | 71554(10)   | 163(2)         |         |
| O(3)   | 40365(13)  | 19385(12)   | 75706(10)   | 157(2)         |         |
| O(4)   | 62369(13)  | 31575(12)   | 80637(10)   | 162(2)         |         |
| O(5)   | 47113(14)  | 54919(13)   | 76313(10)   | 168(2)         |         |
| O(6)   | 40268(12)  | 67621(11)   | 55633(10)   | 116(2)         |         |
| O(7)   | 33481(12)  | 31329(11)   | 54831(10)   | 121(2)         |         |
| O(8)   | 69087(13)  | 20584(12)   | 64381(10)   | 147(2)         |         |
| O(9)   | 75708(13)  | 55987(12)   | 64985(10)   | 154(2)         |         |
| O(10)  | 61835(15)  | 80076(13)   | 62287(12)   | 214(3)         |         |
| O(11)  | 17905(13)  | 55237(12)   | 51058(10)   | 152(2)         |         |
| O(12)  | 47489(14)  | 6360(12)    | 60550(11)   | 197(3)         |         |
| O(13)  | 91460(14)  | 32453(14)   | 69634(12)   | 224(3)         |         |
| O(14)  | 53908(12)  | 43894(11)   | 60131(9)    | 111(2)         |         |
| Gd(6)  | 4024(2)    | 86893(2)    | 74088(2)    | 145.7(3)       |         |
| O(1W)  | -9551(16)  | 96890(15)   | 87792(13)   | 241(3)         |         |
| O(2W)  | -16633(16) | 96168(16)   | 65968(14)   | 293(3)         |         |
| O(3W)  | 9667(16)   | 112251(14)  | 64130(14)   | 288(3)         |         |
| O(4W)  | -14681(19) | 69249(17)   | 87466(15)   | 415(4)         |         |
| O(5W)  | -268(16)   | 71559(17)   | 64045(14)   | 300(3)         |         |
| O(6W)  | 25568(15)  | 88917(15)   | 59824(13)   | 240(3)         |         |
| O(7W)  | 21681(16)  | 93233(16)   | 83380(13)   | 255(3)         |         |
| O(8W)  | 16565(19)  | 65503(16)   | 83188(15)   | 334(3)         |         |
| O(9W)  | 61076(19)  | 204(17)     | 90559(15)   | 380(4)         |         |
| O(10W) | 3681(18)   | 20451(17)   | 89587(14)   | 330(3)         |         |
| O(11W) | 47350(20)  | -20630(20)  | 85921(18)   | 505(5)         |         |
| O(12W) | 17300(20)  | 60025(18)   | 106121(16)  | 400(4)         |         |
| O(13W) | 47700(160) | -47960(120) | 100520(130) | 730(20)        | 0.5     |

# - site occupancy, if different from 1.

Table 2. Molecular dimensions. Bond lengths are in Ångstroms, angles in degrees [°].  
E.s.ds are in parentheses.

|                  |            |                    |            |                    |            |
|------------------|------------|--------------------|------------|--------------------|------------|
| V(1)-O(1)        | 1.6076(13) | V(3)-O(8)          | 1.8162(12) | V(5)-O(6)          | 1.9982(12) |
| V(1)-O(4)        | 1.8102(12) | V(3)-O(3)          | 1.8199(12) | V(5)-O(7)#1        | 2.0142(12) |
| V(1)-O(3)        | 1.8701(12) | V(3)-O(6)#1        | 2.0118(12) | V(5)-O(14)         | 2.2249(11) |
| V(1)-O(5)        | 1.8865(12) | V(3)-O(7)          | 2.0142(12) | V(5)-V(3)#1        | 3.0934(4)  |
| V(1)-O(2)        | 2.0804(12) | V(3)-O(14)         | 2.2047(11) | O(6)-V(3)#1        | 2.0118(12) |
| V(1)-O(14)       | 2.3024(11) | V(3)-V(5)#1        | 3.0934(4)  | O(7)-V(5)#1        | 2.0142(12) |
| V(1)-V(4)        | 3.0723(4)  | V(3)-V(4)          | 3.1025(4)  | O(11)-V(4)#1       | 2.0269(12) |
| V(1)-V(3)        | 3.0724(4)  | V(4)-O(13)         | 1.5985(13) | O(14)-V(2)#1       | 2.1536(11) |
| V(1)-V(2)        | 3.0791(4)  | V(4)-O(9)          | 1.8494(12) | Gd(6)-O(6W)        | 2.3391(13) |
| V(1)-V(5)        | 3.0908(4)  | V(4)-O(4)          | 1.8575(12) | Gd(6)-O(4W)        | 2.3718(15) |
| V(2)-O(2)        | 1.6838(12) | V(4)-O(8)          | 1.8883(12) | Gd(6)-O(2W)        | 2.3790(14) |
| V(2)-O(11)       | 1.6862(12) | V(4)-O(11)#1       | 2.0268(12) | Gd(6)-O(3W)        | 2.4015(14) |
| V(2)-O(7)        | 1.9066(11) | V(4)-O(14)         | 2.3324(11) | Gd(6)-O(5W)        | 2.4150(14) |
| V(2)-O(6)        | 1.9341(11) | V(4)-V(2)#1        | 3.0762(4)  | Gd(6)-O(7W)        | 2.4184(14) |
| V(2)-O(14)       | 2.1182(11) | V(4)-V(5)          | 3.1015(4)  | Gd(6)-O(1W)        | 2.4353(14) |
| V(2)-O(14)#1     | 2.1536(11) | V(5)-O(10)         | 1.6108(12) | Gd(6)-O(8W)        | 2.4503(15) |
| V(2)-V(4)#1      | 3.0762(4)  | V(5)-O(5)          | 1.8009(12) |                    |            |
| V(3)-O(12)       | 1.6041(12) | V(5)-O(9)          | 1.8321(12) |                    |            |
| O(1)-V(1)-O(4)   | 104.76(6)  | O(6)-V(2)-O(14)    | 80.19(4)   | O(13)-V(4)-O(8)    | 101.60(6)  |
| O(1)-V(1)-O(3)   | 101.87(6)  | O(2)-V(2)-O(14)#1  | 165.68(5)  | O(9)-V(4)-O(8)     | 154.40(5)  |
| O(4)-V(1)-O(3)   | 93.23(5)   | O(11)-V(2)-O(14)#1 | 86.94(5)   | O(4)-V(4)-O(8)     | 89.84(5)   |
| O(1)-V(1)-O(5)   | 101.36(6)  | O(7)-V(2)-O(14)#1  | 80.01(4)   | O(13)-V(4)-O(11)#1 | 100.35(6)  |
| O(4)-V(1)-O(5)   | 92.13(5)   | O(6)-V(2)-O(14)#1  | 79.64(4)   | O(9)-V(4)-O(11)#1  | 85.56(5)   |
| O(3)-V(1)-O(5)   | 153.95(5)  | O(14)-V(2)-O(14)#1 | 77.73(5)   | O(4)-V(4)-O(11)#1  | 155.59(5)  |
| O(1)-V(1)-O(2)   | 98.24(6)   | O(12)-V(3)-O(8)    | 103.33(6)  | O(8)-V(4)-O(11)#1  | 83.37(5)   |
| O(4)-V(1)-O(2)   | 156.99(5)  | O(12)-V(3)-O(3)    | 102.51(6)  | O(13)-V(4)-O(14)   | 175.22(6)  |
| O(3)-V(1)-O(2)   | 82.77(5)   | O(8)-V(3)-O(3)     | 96.19(5)   | O(9)-V(4)-O(14)    | 77.65(4)   |
| O(5)-V(1)-O(2)   | 82.39(5)   | O(12)-V(3)-O(6)#1  | 97.94(6)   | O(4)-V(4)-O(14)    | 80.69(5)   |
| O(1)-V(1)-O(14)  | 172.72(6)  | O(8)-V(3)-O(6)#1   | 90.37(5)   | O(8)-V(4)-O(14)    | 77.20(4)   |
| O(4)-V(1)-O(14)  | 82.49(5)   | O(3)-V(3)-O(6)#1   | 156.41(5)  | O(11)#1-V(4)-O(14) | 74.95(4)   |
| O(3)-V(1)-O(14)  | 78.05(5)   | O(12)-V(3)-O(7)    | 97.60(6)   | O(10)-V(5)-O(5)    | 103.32(6)  |
| O(5)-V(1)-O(14)  | 77.42(5)   | O(8)-V(3)-O(7)     | 156.44(5)  | O(10)-V(5)-O(9)    | 101.37(6)  |
| O(2)-V(1)-O(14)  | 74.51(4)   | O(3)-V(3)-O(7)     | 89.66(5)   | O(5)-V(5)-O(9)     | 95.92(6)   |
| O(2)-V(2)-O(11)  | 107.34(6)  | O(6)#1-V(3)-O(7)   | 76.00(5)   | O(10)-V(5)-O(6)    | 100.62(6)  |
| O(2)-V(2)-O(7)   | 98.50(5)   | O(12)-V(3)-O(14)   | 172.60(6)  | O(5)-V(5)-O(6)     | 90.05(5)   |
| O(11)-V(2)-O(7)  | 98.51(5)   | O(8)-V(3)-O(14)    | 82.07(5)   | O(9)-V(5)-O(6)     | 155.20(5)  |
| O(2)-V(2)-O(6)   | 97.42(5)   | O(3)-V(3)-O(14)    | 81.71(5)   | O(10)-V(5)-O(7)#1  | 99.00(6)   |
| O(11)-V(2)-O(6)  | 95.61(5)   | O(6)#1-V(3)-O(14)  | 76.78(4)   | O(5)-V(5)-O(7)#1   | 155.65(5)  |
| O(7)-V(2)-O(6)   | 154.48(5)  | O(7)-V(3)-O(14)    | 76.21(4)   | O(9)-V(5)-O(7)#1   | 89.03(5)   |
| O(2)-V(2)-O(14)  | 87.97(5)   | O(13)-V(4)-O(9)    | 103.07(6)  | O(6)-V(5)-O(7)#1   | 76.30(5)   |
| O(11)-V(2)-O(14) | 164.58(5)  | O(13)-V(4)-O(4)    | 103.99(6)  | O(10)-V(5)-O(14)   | 174.61(6)  |
| O(7)-V(2)-O(14)  | 80.58(5)   | O(9)-V(4)-O(4)     | 90.80(5)   | O(5)-V(5)-O(14)    | 81.20(5)   |

|                   |           |                   |           |                   |           |
|-------------------|-----------|-------------------|-----------|-------------------|-----------|
| O(9)-V(5)-O(14)   | 80.89(5)  | V(3)-O(14)-V(1)   | 85.92(4)  | O(2W)-Gd(6)-O(7W) |           |
| O(6)-V(5)-O(14)   | 76.26(4)  | V(5)-O(14)-V(1)   | 86.09(4)  |                   | 139.95(5) |
| O(7)#1-V(5)-O(14) | 76.06(4)  | V(2)-O(14)-V(4)   | 171.23(6) | O(3W)-Gd(6)-O(7W) | 75.05(5)  |
| V(2)-O(2)-V(1)    | 109.32(6) | V(2)#1-O(14)-V(4) | 86.49(4)  | O(5W)-Gd(6)-O(7W) |           |
| V(3)-O(3)-V(1)    | 112.73(6) | V(3)-O(14)-V(4)   | 86.24(4)  |                   | 143.24(5) |
| V(1)-O(4)-V(4)    | 113.78(6) | V(5)-O(14)-V(4)   | 85.74(4)  | O(6W)-Gd(6)-O(1W) |           |
| V(5)-O(5)-V(1)    | 113.88(6) | V(1)-O(14)-V(4)   | 83.04(4)  |                   | 146.20(5) |
| V(2)-O(6)-V(5)    | 107.08(5) | O(6W)-Gd(6)-O(4W) |           | O(4W)-Gd(6)-O(1W) | 72.33(5)  |
| V(2)-O(6)-V(3)#1  | 107.17(5) |                   | 139.59(5) | O(2W)-Gd(6)-O(1W) | 77.65(5)  |
| V(5)-O(6)-V(3)#1  | 100.97(5) | O(6W)-Gd(6)-O(2W) |           | O(3W)-Gd(6)-O(1W) | 76.70(5)  |
| V(2)-O(7)-V(3)    | 106.74(5) |                   | 111.77(6) | O(5W)-Gd(6)-O(1W) |           |
| V(2)-O(7)-V(5)#1  | 108.21(5) | O(4W)-Gd(6)-O(2W) | 81.85(6)  |                   | 140.28(5) |
| V(3)-O(7)-V(5)#1  | 100.33(5) | O(6W)-Gd(6)-O(3W) | 75.59(5)  | O(7W)-Gd(6)-O(1W) | 71.99(5)  |
| V(3)-O(8)-V(4)    | 113.74(6) | O(4W)-Gd(6)-O(3W) |           | O(6W)-Gd(6)-O(8W) | 77.52(5)  |
| V(5)-O(9)-V(4)    | 114.80(6) |                   | 143.52(5) | O(4W)-Gd(6)-O(8W) | 72.59(6)  |
| V(2)-O(11)-V(4)#1 | 111.56(6) | O(2W)-Gd(6)-O(3W) | 73.00(5)  | O(2W)-Gd(6)-O(8W) |           |
| V(2)-O(14)-V(2)#1 | 102.27(5) | O(6W)-Gd(6)-O(5W) | 72.15(5)  |                   | 146.66(5) |
| V(2)-O(14)-V(3)   | 93.41(4)  | O(4W)-Gd(6)-O(5W) | 75.26(6)  | O(3W)-Gd(6)-O(8W) |           |
| V(2)#1-O(14)-V(3) | 93.54(4)  | O(2W)-Gd(6)-O(5W) | 75.58(5)  |                   | 139.12(5) |
| V(2)-O(14)-V(5)   | 93.44(4)  | O(3W)-Gd(6)-O(5W) |           | O(5W)-Gd(6)-O(8W) | 77.44(6)  |
| V(2)#1-O(14)-V(5) | 93.02(4)  |                   | 121.46(6) | O(7W)-Gd(6)-O(8W) | 71.34(5)  |
| V(3)-O(14)-V(5)   | 169.30(6) | O(6W)-Gd(6)-O(7W) | 82.43(5)  | O(1W)-Gd(6)-O(8W) |           |
| V(2)-O(14)-V(1)   | 88.20(4)  | O(4W)-Gd(6)-O(7W) |           |                   | 113.10(5) |
| V(2)#1-O(14)-V(1) | 169.53(6) |                   | 112.06(6) |                   |           |

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+1,-y+1,-z+1



Table 3. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^4$ ) for the expression:

$$\exp \{-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]\}$$

E.s.ds are in parentheses.

|        | $U_{11}$  | $U_{22}$  | $U_{33}$  | $U_{23}$  | $U_{13}$  | $U_{12}$ |
|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|
| V(1)   | 153.2(14) | 169.8(14) | 102.8(13) | -42.5(11) | -7.7(11)  | 22.4(11) |
| V(2)   | 83.8(12)  | 94.7(12)  | 115.9(13) | -41.8(10) | -7.8(10)  | 7.4(9)   |
| V(3)   | 139.1(13) | 80.2(12)  | 138.7(13) | -36.7(10) | -33.2(11) | 7.4(10)  |
| V(4)   | 121.1(13) | 145.4(13) | 152.5(14) | -55.1(11) | -54.2(11) | 34.1(10) |
| V(5)   | 150.0(14) | 106.7(13) | 151.8(14) | -71.2(11) | -52.7(11) | 13.3(10) |
| O(1)   | 263(7)    | 283(7)    | 131(6)    | -54(5)    | 9(5)      | 24(5)    |
| O(2)   | 138(6)    | 190(6)    | 135(6)    | -47(5)    | -2(5)     | 15(5)    |
| O(3)   | 172(6)    | 129(5)    | 138(6)    | -20(5)    | -16(5)    | -7(4)    |
| O(4)   | 186(6)    | 169(6)    | 137(6)    | -52(5)    | -55(5)    | 31(5)    |
| O(5)   | 207(6)    | 174(6)    | 144(6)    | -84(5)    | -41(5)    | 38(5)    |
| O(6)   | 121(5)    | 106(5)    | 138(5)    | -66(4)    | -26(4)    | 24(4)    |
| O(7)   | 119(5)    | 102(5)    | 141(6)    | -46(4)    | -25(4)    | -6(4)    |
| O(8)   | 160(6)    | 116(5)    | 177(6)    | -60(5)    | -56(5)    | 42(4)    |
| O(9)   | 154(6)    | 148(6)    | 188(6)    | -76(5)    | -69(5)    | 10(4)    |
| O(10)  | 257(7)    | 154(6)    | 289(7)    | -125(5)   | -107(6)   | 28(5)    |
| O(11)  | 107(5)    | 176(6)    | 165(6)    | -58(5)    | -22(5)    | 18(4)    |
| O(12)  | 233(7)    | 114(6)    | 246(7)    | -71(5)    | -49(5)    | 4(5)     |
| O(13)  | 176(6)    | 262(7)    | 254(7)    | -89(6)    | -104(5)   | 72(5)    |
| O(14)  | 112(5)    | 97(5)     | 123(5)    | -42(4)    | -23(4)    | 8(4)     |
| Gd(6)  | 125.8(4)  | 140.1(4)  | 168.8(4)  | -70.2(3)  | -4.8(3)   | 7.2(3)   |
| O(1W)  | 179(7)    | 283(7)    | 305(8)    | -176(6)   | -26(6)    | 19(6)    |
| O(2W)  | 258(8)    | 226(7)    | 507(10)   | -191(7)   | -224(7)   | 79(6)    |
| O(3W)  | 172(7)    | 156(6)    | 444(9)    | -57(6)    | 26(6)     | -15(5)   |
| O(4W)  | 405(10)   | 226(8)    | 453(10)   | -131(7)   | 249(8)    | -66(7)   |
| O(5W)  | 177(7)    | 387(8)    | 438(9)    | -304(7)   | -5(6)     | -39(6)   |
| O(6W)  | 158(6)    | 232(7)    | 342(8)    | -184(6)   | 57(6)     | -25(5)   |
| O(7W)  | 219(7)    | 244(7)    | 327(8)    | -112(6)   | -100(6)   | 21(6)    |
| O(8W)  | 412(9)    | 266(8)    | 325(9)    | -107(7)   | -97(7)    | 154(7)   |
| O(9W)  | 319(9)    | 267(8)    | 411(10)   | 36(7)     | -76(7)    | 70(7)    |
| O(10W) | 328(9)    | 363(9)    | 269(8)    | -59(7)    | -106(7)   | -56(7)   |
| O(11W) | 467(11)   | 702(13)   | 489(12)   | -358(11)  | -167(10)  | 190(10)  |
| O(12W) | 431(10)   | 341(9)    | 439(10)   | -152(8)   | -110(8)   | 66(8)    |
| O(13W) | 1130(90)  | 650(60)   | 690(40)   | -420(40)  | -480(50)  | 170(40)  |

Table 4. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for MPF1118. The octaaquagadolinium hydrogen atoms were located in a difference map and refined freely. The water solvate hydrogen atoms were located in a difference map and refined with  $U(\text{iso})$ 's set at  $1.5 \times U(\text{eq})$  of the parent oxygen atoms.

|        | x         | y         | z         | U(eq)  | S.o.f.# |
|--------|-----------|-----------|-----------|--------|---------|
| H(1A)  | -1840(20) | 9770(30)  | 8850(30)  | 55(9)  |         |
| H(1B)  | -550(30)  | 10350(20) | 8850(20)  | 48(8)  |         |
| H(2A)  | -2230(30) | 9210(30)  | 6390(20)  | 51(8)  |         |
| H(2B)  | -2020(30) | 10380(20) | 6510(20)  | 47(8)  |         |
| H(3A)  | 1750(20)  | 11700(20) | 6050(20)  | 37(7)  |         |
| H(3B)  | 330(30)   | 11730(30) | 6540(30)  | 53(9)  |         |
| H(4A)  | -1350(30) | 6070(20)  | 8880(30)  | 57(9)  |         |
| H(4B)  | -2140(30) | 7040(30)  | 9210(20)  | 62(10) |         |
| H(5A)  | -820(20)  | 6710(30)  | 6490(20)  | 45(8)  |         |
| H(5B)  | 630(30)   | 6980(30)  | 5930(20)  | 58(9)  |         |
| H(6A)  | 2980(30)  | 8250(20)  | 5840(20)  | 50(8)  |         |
| H(6B)  | 3280(30)  | 9440(30)  | 5870(20)  | 53(9)  |         |
| H(7A)  | 2860(20)  | 8850(20)  | 8490(20)  | 31(7)  |         |
| H(7B)  | 2550(30)  | 10120(20) | 8130(20)  | 44(8)  |         |
| H(8A)  | 1690(30)  | 6360(30)  | 8992(16)  | 47(8)  |         |
| H(8B)  | 2280(30)  | 6150(30)  | 8000(30)  | 73(11) |         |
| H(9A)  | 6050(30)  | 780(20)   | 8610(20)  | 57     |         |
| H(9B)  | 5740(30)  | -530(30)  | 8910(30)  | 57     |         |
| H(10A) | 940(30)   | 2590(30)  | 8398(19)  | 49     |         |
| H(10B) | 760(30)   | 1770(30)  | 9490(20)  | 49     |         |
| H(11A) | 4500(40)  | -2810(30) | 9080(30)  | 76     |         |
| H(11B) | 5130(40)  | -2070(40) | 7970(20)  | 76     |         |
| H(12A) | 1170(30)  | 6550(30)  | 10730(30) | 60     |         |
| H(12B) | 2490(30)  | 6160(30)  | 10750(30) | 60     |         |
| H(13A) | 4190(90)  | -5130(90) | 9770(80)  | 110    | 0.5     |
| H(13B) | 4670(120) | -5180(90) | 10780(20) | 110    | 0.5     |

# - site occupancy, if different from 1.

Table 5. Torsion angles, in degrees [ $^{\circ}$ ] for MPF1118. E.s.ds are in parentheses.

|                        |            |                           |            |
|------------------------|------------|---------------------------|------------|
| O(11)-V(2)-O(2)-V(1)   | -178.70(6) | V(4)-V(1)-O(5)-V(5)       | 38.68(6)   |
| O(7)-V(2)-O(2)-V(1)    | 79.56(6)   | V(3)-V(1)-O(5)-V(5)       | -10.83(8)  |
| O(6)-V(2)-O(2)-V(1)    | -80.43(6)  | V(2)-V(1)-O(5)-V(5)       | -54.87(6)  |
| O(14)-V(2)-O(2)-V(1)   | -0.60(6)   | O(12)-V(3)-O(8)-V(4)      | -177.33(7) |
| O(14)#1-V(2)-O(2)-V(1) | -3.3(2)    | O(3)-V(3)-O(8)-V(4)       | -72.87(7)  |
| V(4)#1-V(2)-O(2)-V(1)  | 180.00(2)  | O(6)#1-V(3)-O(8)-V(4)     | 84.43(7)   |
| O(12)-V(3)-O(3)-V(1)   | 174.96(7)  | O(7)-V(3)-O(8)-V(4)       | 30.63(16)  |
| O(8)-V(3)-O(3)-V(1)    | 69.80(7)   | O(14)-V(3)-O(8)-V(4)      | 7.83(6)    |
| O(6)#1-V(3)-O(3)-V(1)  | -35.54(16) | V(1)-V(3)-O(8)-V(4)       | -40.89(5)  |
| O(7)-V(3)-O(3)-V(1)    | -87.33(6)  | V(5)#1-V(3)-O(8)-V(4)     | 84.32(7)   |
| O(14)-V(3)-O(3)-V(1)   | -11.22(6)  | O(13)-V(4)-O(8)-V(3)      | 177.22(7)  |
| V(5)#1-V(3)-O(3)-V(1)  | -87.48(7)  | O(9)-V(4)-O(8)-V(3)       | -18.55(16) |
| V(4)-V(3)-O(3)-V(1)    | 37.53(5)   | O(4)-V(4)-O(8)-V(3)       | 72.97(7)   |
| O(1)-V(1)-O(3)-V(3)    | -176.57(7) | O(11)#1-V(4)-O(8)-V(3)    | -83.53(7)  |
| O(4)-V(1)-O(3)-V(3)    | -70.75(7)  | O(14)-V(4)-O(8)-V(3)      | -7.51(6)   |
| O(5)-V(1)-O(3)-V(3)    | 30.79(16)  | V(1)-V(4)-O(8)-V(3)       | 40.99(6)   |
| O(2)-V(1)-O(3)-V(3)    | 86.48(7)   | V(2)#1-V(4)-O(8)-V(3)     | -52.76(5)  |
| O(14)-V(1)-O(3)-V(3)   | 10.87(6)   | V(5)-V(4)-O(8)-V(3)       | -6.31(8)   |
| V(4)-V(1)-O(3)-V(3)    | -37.96(6)  | O(10)-V(5)-O(9)-V(4)      | 176.28(7)  |
| V(2)-V(1)-O(3)-V(3)    | 55.31(5)   | O(5)-V(5)-O(9)-V(4)       | 71.38(7)   |
| V(5)-V(1)-O(3)-V(3)    | 11.86(8)   | O(6)-V(5)-O(9)-V(4)       | -31.69(16) |
| O(1)-V(1)-O(4)-V(4)    | -179.28(7) | O(7)#1-V(5)-O(9)-V(4)     | -84.73(7)  |
| O(3)-V(1)-O(4)-V(4)    | 77.55(7)   | O(14)-V(5)-O(9)-V(4)      | -8.69(6)   |
| O(5)-V(1)-O(4)-V(4)    | -76.95(7)  | V(1)-V(5)-O(9)-V(4)       | 39.71(6)   |
| O(2)-V(1)-O(4)-V(4)    | -1.52(17)  | V(3)#1-V(5)-O(9)-V(4)     | -83.91(7)  |
| O(14)-V(1)-O(4)-V(4)   | 0.06(6)    | O(13)-V(4)-O(9)-V(5)      | -176.47(7) |
| V(3)-V(1)-O(4)-V(4)    | 46.19(5)   | O(4)-V(4)-O(9)-V(5)       | -71.91(7)  |
| V(2)-V(1)-O(4)-V(4)    | -0.12(9)   | O(8)-V(4)-O(9)-V(5)       | 19.40(17)  |
| V(5)-V(1)-O(4)-V(4)    | -46.29(5)  | O(11)#1-V(4)-O(9)-V(5)    | 83.92(7)   |
| O(13)-V(4)-O(4)-V(1)   | -179.03(7) | O(14)-V(4)-O(9)-V(5)      | 8.38(6)    |
| O(9)-V(4)-O(4)-V(1)    | 77.29(7)   | V(1)-V(4)-O(9)-V(5)       | -39.97(6)  |
| O(8)-V(4)-O(4)-V(1)    | -77.11(7)  | V(2)#1-V(4)-O(9)-V(5)     | 53.66(6)   |
| O(11)#1-V(4)-O(4)-V(1) | -3.69(16)  | V(3)-V(4)-O(9)-V(5)       | 7.69(9)    |
| O(14)-V(4)-O(4)-V(1)   | -0.06(6)   | O(2)-V(2)-O(11)-V(4)#1    | -178.79(6) |
| V(2)#1-V(4)-O(4)-V(1)  | 0.02(8)    | O(7)-V(2)-O(11)-V(4)#1    | -77.06(6)  |
| V(5)-V(4)-O(4)-V(1)    | 46.23(5)   | O(6)-V(2)-O(11)-V(4)#1    | 81.62(6)   |
| V(3)-V(4)-O(4)-V(1)    | -45.84(5)  | O(14)-V(2)-O(11)-V(4)#1   | 8.4(2)     |
| O(10)-V(5)-O(5)-V(1)   | -172.39(7) | O(14)#1-V(2)-O(11)-V(4)#1 | 2.36(6)    |
| O(9)-V(5)-O(5)-V(1)    | -69.20(7)  | V(1)-V(2)-O(11)-V(4)#1    | 179.70(2)  |
| O(6)-V(5)-O(5)-V(1)    | 86.69(7)   |                           |            |
| O(7)#1-V(5)-O(5)-V(1)  | 31.63(16)  |                           |            |
| O(14)-V(5)-O(5)-V(1)   | 10.60(6)   |                           |            |
| V(3)#1-V(5)-O(5)-V(1)  | 85.77(7)   |                           |            |
| V(4)-V(5)-O(5)-V(1)    | -38.21(6)  |                           |            |
| O(1)-V(1)-O(5)-V(5)    | 176.97(7)  |                           |            |
| O(4)-V(1)-O(5)-V(5)    | 71.45(7)   |                           |            |
| O(3)-V(1)-O(5)-V(5)    | -30.34(16) |                           |            |
| O(2)-V(1)-O(5)-V(5)    | -86.11(7)  |                           |            |
| O(14)-V(1)-O(5)-V(5)   | -10.37(6)  |                           |            |

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+1,-y+1,-z+1

Table 6. Hydrogen bond dimensions for MPF1118, in Ångstroms and degrees [°].

| D-H...A                  | d(D-H)    | d(H...A)  | d(D...A)   | <(DHA) |
|--------------------------|-----------|-----------|------------|--------|
| O(1W)-H(1A)...O(9W)#2    | 0.803(17) | 1.879(18) | 2.682(2)   | 177(3) |
| O(1W)-H(1B)...O(10W)#3   | 0.808(17) | 1.969(17) | 2.777(2)   | 177(3) |
| O(2W)-H(2A)...O(10)#4    | 0.809(17) | 1.992(18) | 2.7890(19) | 169(3) |
| O(2W)-H(2B)...O(8)#2     | 0.815(17) | 1.921(18) | 2.7313(18) | 173(3) |
| O(3W)-H(3A)...O(7)#3     | 0.819(17) | 1.890(18) | 2.6844(18) | 163(3) |
| O(3W)-H(3B)...O(13)#2    | 0.802(17) | 2.022(19) | 2.8045(19) | 165(3) |
| O(4W)-H(4A)...O(12W)#5   | 0.821(17) | 1.955(19) | 2.749(2)   | 162(3) |
| O(4W)-H(4B)...O(1)#5     | 0.802(18) | 2.01(2)   | 2.780(2)   | 161(3) |
| O(5W)-H(5A)...O(9)#4     | 0.829(17) | 1.857(18) | 2.6781(18) | 170(3) |
| O(5W)-H(5B)...O(11)      | 0.822(18) | 2.23(2)   | 2.9907(18) | 153(3) |
| O(6W)-H(6A)...O(6)       | 0.805(17) | 1.869(17) | 2.6723(17) | 177(3) |
| O(6W)-H(6B)...O(12)#3    | 0.821(17) | 1.925(19) | 2.7244(18) | 164(3) |
| O(7W)-H(7A)...O(11W)#3   | 0.804(16) | 1.953(17) | 2.747(2)   | 169(3) |
| O(7W)-H(7B)...O(3)#3     | 0.804(17) | 2.098(18) | 2.8849(19) | 166(3) |
| O(8W)-H(8A)...O(12W)     | 0.816(17) | 1.976(18) | 2.790(3)   | 177(3) |
| O(8W)-H(8B)...O(2)       | 0.818(18) | 2.49(3)   | 3.179(2)   | 143(3) |
| O(8W)-H(8B)...O(5)       | 0.818(18) | 2.32(2)   | 3.057(2)   | 150(3) |
| O(9W)-H(9A)...O(3)       | 0.781(17) | 2.54(3)   | 3.123(2)   | 133(3) |
| O(9W)-H(9A)...O(4)       | 0.781(17) | 2.23(2)   | 2.931(2)   | 151(3) |
| O(9W)-H(9A)...O(8)       | 0.781(17) | 2.54(3)   | 3.147(2)   | 136(3) |
| O(9W)-H(9B)...O(11W)     | 0.749(17) | 2.008(18) | 2.757(3)   | 178(3) |
| O(10W)-H(10A)...O(2)     | 0.806(17) | 2.169(18) | 2.960(2)   | 167(3) |
| O(10W)-H(10B)...O(1W)#5  | 0.796(17) | 2.21(2)   | 2.943(2)   | 154(3) |
| O(11W)-H(11A)...O(13W)   | 0.780(18) | 1.97(3)   | 2.705(13)  | 156(4) |
| O(11W)-H(11B)...O(10)#6  | 0.803(18) | 2.197(19) | 2.999(2)   | 178(4) |
| O(12W)-H(12A)...O(10W)#5 | 0.786(18) | 2.061(18) | 2.847(2)   | 178(3) |
| O(12W)-H(12B)...O(4)#7   | 0.785(18) | 2.38(2)   | 3.082(2)   | 149(3) |
| O(13W)-H(13A)...O(1)#6   | 0.84(2)   | 2.36(5)   | 3.116(12)  | 150(8) |
| O(13W)-H(13B)...O(5)#8   | 0.85(2)   | 2.14(5)   | 2.925(14)  | 154(9) |

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+1,-y+1,-z+1 #2 x-1,y+1,z #3 x,y+1,z #4 x-1,y,z #5 -x,-y+1,-z+2 #6 x,y-1,z #7 -x+1,-y+1,-z+2 #8 -x+1,-y,-z+2